This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

Chem 499.06.2

HARVARD COLLEGE LIBRARY

BOUGHT FROM THE INCOME OF THE FUND
BEQUEATHED BY
PETER PAUL FRANCIS DEGRAND
(1787–1855)
OF BOSTON

FOR FRENCH WORKS AND PERIODICALS ON THE EXACT SCIENCES
AND ON CHEMISTRY, ASTRONOMY AND OTHER SCIENCES
APPLIED TO THE ARTS AND TO NAVIGATION

SCIENCE CENTER LIBRARY

LA BIOCHIMIE

ET

LES CHLOROPHYLLES

PAR

A. ÉTARD

Examinateur à l'École Polytechnique,
Professeur à l'École de physique et de chimie,
Chef de laboratoire à l'Institut Pasteur.

Avec figures dans le texte

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1906

LA BIOCHIMIE

ET

LES CHLOROPHYLLES

LA BIOCHIMIE

ET

LES CHLOROPHYLLES

PAR

A. ÉTARD
Examinateur à l'École Polytechnique,
Professeur à l'École de physique et de chimie,
Chef de laboratoire à l'Institut Pasteur.

Avec figures dans le texte

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1906

Chem 499.06.3

HARVARD COLLEGE
JUL 31 1922
LIBRARY

B

DEGRAND FUND

Tous droits de traduction et de reproduction réservés.

PRÉFACE

Les chlorophylles forment un groupe naturel tout à fait spécial. Régissant le monde végétal vert, elles sont une de ces minimes choses d'où dépend notre vie; elles ont même le rôle capital, car nous leur demandons la nourriture.

Déjà on a écrit des amas de livres sur ces matières; il est rarement intéressant de les lire, car on lit la pensée de l'homme qui souvent se recopie. Mieux vaut interroger directement la nature et mettre des années à étudier les chlorophylles mêmes. En leur société on n'échappe pas à l'erreur, mais on se fait une conscience biologique nouvelle en assistant à des actes de science dont la compréhension n'est pas sans grandeur. Je n'ai vécu que trop peu dans ces idées avec de bien faibles moyens de travail et, cependant, parfois, je me relis, non pour ma

prose, mais pour vivre une heure dans un monde plus grand.

Peut-être des curieux liront mon récit comme on lit un voyage dans un monde peu connu.

A. ÉTARD.

Paris, 1906.

LA BIOCHIMIE

ET

LES CHLOROPHYLLES

CHAPITRE PREMIER

ORIGINES DE LA VIE

I. ***Limites de la certitude.*** — D'où est venue la vie ? Nous ne savons. Mais il est un fait sur lequel tous les savants sont d'accord : le monde a été incandescent et en tout cas complètement aseptique. Les très anciennes cosmogonies ont une explication simple. En Égypte, la volonté de Râ explique tout. En Chaldée, vers la même époque, il y a plus de six mille ans, les dieux Anounaki regardent périr les espèces vivantes pendant le Déluge, étendus sur les grilles du ciel d'Anou, celui des étoiles fixes [1].

Plus près de nous, d'autres volontés sont invoquées selon les races, pour tout expliquer. Une partie de l'univers est accessible à nos sens ;

1. Suess, *Das Antlitz der Erde*, t. I, citant Lenormand, *les Origines et l'assyriologue Haupt.*

l'autre, plus importante, ne se voit qu'au travers de prismes et de lunettes sans cesser d'être vraie. Il nous faut aussi une optique spéciale de l'esprit pour voir toujours ces vérités de plus en plus lointaines, dont parle Berthelot, au moyen de comparaisons, d'images et d'hypothèses. L'important est de ne pas prendre ces images, que crée et détruit notre pensée changeante, pour l'univers immuable, de ne pas prendre l'hypothèse, toujours grossière, pour la nature des choses que les antiques ignoraient encore plus que nous, mais dont ils avaient un sens profond.

La volonté d'un Esprit faisait concevoir aux peuples primitifs les biens de la vie autant que les catastrophes qu'il fallait subir. Nous rendons compte des mêmes faits par un enchevêtrement d'hypothèses qui n'effleure guère mieux le fond des questions, mais dont la savante ordonnance nous donne quelque vanité. Ce besoin de penser et d'expliquer est le propre de nos races. C'est une sorte de mise en scène où la fiction se mêle de réalité et d'où sortent sans cesse des combinaisons d'idées capables d'améliorer un peu le sort de tous.

Dans l'antiquité, quatre « éléments », l'eau, la terre, l'air et le feu, passaient pour fondamentaux. Cela ne veut pas dire que les Écoles du monde grec n'aient discuté de l'Espace, du Temps et de l'Infini. Tout en constatant que les

« éléments » des Anciens étaient fort mal choisis, malgré leur nature pratique, il est certain que ces notions avaient leur importance, tirée de l'observation. De même l'idée des « cinq sens » rapporte tout aux quelques perceptions principales auxquelles l'homme a été adapté par la nature.

Elle a une valeur secondaire, car les sens utiles à une espèce ne sauraient constituer la loi de l'Univers. Mais une espèce, l'homme, sans prétendre influer sur les lois générales, constate qu'il se heurte à elles et peut essayer de les compter. Ici revient la méthode simpliste. L'Esprit, qui régit toutes choses, maintient les variations infinies que nous percevons par des actes arbitraires de sa volonté. Cette volonté, supposée fixe, donne aux générations le sentiment de catégories de phénomènes invariables. C'est le monothéisme appliqué aux sciences; il admet qu'il n'y a pas un équilibre fatal, mais un pouvoir arbitraire capable de changer l'ordre existant. Une autre méthode plus antique, et peut-être par cela plus profondément adaptée au sens de l'homme, est faite de l'empirisme et de l'expérience qui accumulent des faits reconnus permanents. C'est la conception latente du paganisme qui nous a fourni plus de milliers d'années d'observation sûre que le monothéisme ne nous a donné de siècles d'hypothèses.

Ici nous pouvons essayer de moderniser ces vues relatives aux éléments et aux sens dont l'impor-

tance, comme chose utile ou nuisible, fixait les premiers regards. Nous trouvons le minimum d'idées premières dans le Temps et l'Espace tout à fait irréductibles; viennent avec lui la Matière, l'Énergie et la Vie. L'Infini et la Forme apparaissent comme des conséquences secondaires.

Malgré notre volonté d'étudier des sciences positives, l'œuvre expérimentale la plus sûre dépend malgré nous de cinq facteurs métaphysiques dont la vie seule nous permet quelque compréhension.

Peut-être croira-t-on qu'il n'y a pas d'importance à songer à tout cela?

Il y en a une grande qui consiste à interpréter la nature avec les connaissances démontrées autrefois et de son temps. C'est une étape de civilisation, c'est l'élargissement de nos esprits négligeant l'action des volontés primitives pour tâcher d'améliorer autant que possible le sort des hommes sans toucher d'une main trop imprudente à l'équilibre des choses de la Nature.

En tout cela, bien des personnes pensent en sincérité que la science se trompe. Les conceptions ont souvent varié (dans le détail des hypothèses); dès lors, si nous trouvons justement ridicules des livres du XVIe siècle, nous paraîtrons absurdes à notre tour aux peuples du XXVe siècle. Personne, même modérément instruit dans les sciences, ne peut soutenir cela après quelque réflexion. En

deux cents ans l'expérimentation démontrée a plus fait avancer la connaissance invariable de la nature que soixante siècles historiques dont nous pouvons pénétrer sensiblement la pensée. La science possède des vérités absolues, quelque mauvais effet que produise ce mot. Il est absolument certain que sur notre Terre on ne découvrira plus de continent en mer liquide, car on fait sans cesse le tour complet du monde. L'anatomie, la géographie, et d'autres sciences descriptives restent indispensables tout comme le bois mort qu'on préserve pour les constructions. Des flores ou des faunes étranges ne sont plus à découvrir, et rien de notre chef ne sera modifié dans le futur aux lois de mouvement du pendule ou de l'intensité de la pesanteur. Les rapports de combinaison des éléments, la position de leurs raies spectrales sont pour toujours acquises absolument, ainsi que la circulation du sang et la vie microbienne.

Par cela même que des notions certaines sont acquises pour toujours, le pouvoir de la science positive est limité. L'œuvre du XIXe siècle a presque tout effleuré ; ce qu'il nous est permis de voir de la Nature est vu dans ses grandes lignes. Il n'y a pas trop lieu de s'en étonner, en songeant que l'art grec, formé il y a trois mille ans, est resté beau pour toujours, enseveli dans la beauté.

Achevé, il n'a pas été perfectionné, et si la

pensée de nos races ne se modifie étrangement, nul n'essaiera de mieux faire.

La science serait donc morte ? Non, pas plus que l'humanité. Elle a diverses voies ouvertes pour des travaux infinis, notamment : les spéculations mathématiques, physico-chimiques, biologiques et sociologiques. A toutes correspond une technique d'ordre secondaire mais utile à l'homme, ne fût-ce que pour perpétuer, à travers les générations, le savoir acquis. Nos descendants pourront interpréter autrement ces faits, mais ils resteront vrais. Insuffisamment pourvus d'expérience par un passé de sauvages, nos grands ancêtres ne pouvaient voir ainsi. En étaient-ils plus malheureux ? Je le crois, malgré le mirage de l'art et de la littérature antiques. Leur pensée souffrait plus de la crainte sans compensation des esprits mauvais et leur corps d'un plus haut degré de douleur, de barbarie et de famine, ce dont n'est pas assez pénétré l'esprit des lettrés présents.

Après un siècle accompli, devant une multitude de travaux souvent éphémères, il serait utile de connaître les idées indépendantes que chaque homme s'est formées dans le sillon étroit de sa vie. Avec la liberté de discussion que nous avons acquise, ce genre d'écrits n'exige plus d'audace ; mais comme, par essence, il touche à bien des opinions supposées certaines, il réclame beaucoup

d'indulgence. Le premier venu doit exposer ce qu'il pense, sa langue vieillira, ses hypothèses plus encore, un peu de ses expériences restera, et cet ensemble sera le tableau des idées qu'un individu pouvait se former au milieu de la civilisation d'un temps passé. Un écrit sincère sera vis-à-vis de ceux qui viendront ce que sont les écrits antiques pour nous. Il est d'ailleurs consolant de penser que les quelques écrits très anciens qui nous restent des Chaldéens, des Égyptiens, des Chinois et des Grecs, sont aussi positifs et judicieux que nos bons écrits modernes. Les faits de la Nature sont antérieurs à l'homme, qui ne peut que tâcher de les comprendre avec bon sens en ne les déformant pas trop. A cet égard le monde historique n'a pas changé, car Platon et Aristote ont moins su, mais n'ont pas été surpassés dans la puissance de penser. La surprise que cause la lecture des absurdités des astrologues et des philosophes du moyen âge a seule répandu cette idée qu'il n'est pas nécessaire de penser à sa manière, puisque cela deviendra nécessairement ridicule.

N'avons-nous pas assez tranquillement critiqué de notre temps? Il faut d'ailleurs admettre que les critiques font œuvre utile : ils font réfléchir, limitent notre fantaisie. Puis leur organe pour juger ne dépasse pas le nôtre pour penser, ainsi que l'Histoire en fait foi. Les deux sentences se

valent, les rôles pourraient être intervertis. Ceux-là seuls qui lisent les textes comptent pour la science, sentent par eux-mêmes et n'ont pas besoin de guides.

La plupart de nous dans le monde savant ne jugeons pas à propos de discuter sur des choses échappant à la preuve exacte. Il n'en est pas moins bon cependant d'entretenir dans les esprits une simple vision de la Nature, car ce qui ne se calcule, ni se pèse, n'est pas nécessairement stérile.

Pourquoi avoir une science si sèche et exempte d'art qu'elle se condamne à ne compiler que des mesures ? Il ne faut pas exagérer la saine doctrine positive; elle ferait accumuler sans répit trop de petits faits matériels et renoncer par contre à l'harmonie supérieure de l'astronomie sidérale. Un jour quelque grand esprit, sans insister sur le détail, le réduira à l'état de minces conséquences de quelque loi de la Nature que son imagination aura su percevoir. On ne saurait trop travailler pour améliorer une technique pratique ; mais si la science a, comme on le dit, des chapitres transcendants, ils jaillissent des grandes découvertes préparées par de longues méditations. Ne fut-ce que pour attirer, s'il est possible, les jeunes esprits, il est nécessaire qu'un peu de mirage s'étende sur le Sahara — celui des faits — et d'ailleurs sur des grains de sable le mirage est un fait nécessaire à connaître.

Pour si bienfaisante à l'homme qu'elle soit dans ses actes, la science est une entité, et les meilleurs ne peuvent dire qu'ils parlent en son nom, encore moins je le pense pour moi.

II. ***Importance de la vie.*** — En raison de sa valeur comme notion première, et du fait que toute connaissance nous vient de la vie, son étude a une importance exceptionnelle. C'est ce qu'ont bien compris les grands naturalistes, et parmi eux : Lamarck, Darwin, Pasteur et Claude Bernard, qui, avec la variété de leurs études, se donnaient la liberté de penser et même d'errer. Cela est le propre de la science. Ils en sont sortis grands et humains. Au temps de ces hommes illustres, de vives controverses s'élevaient au sujet de l'origine de la vie. Sur ce sujet il nous faut craindre les apparences, et si les forêts, les récifs de corail et la faune des mers nous en imposent, ce n'est, par rapport à la masse minérale, qu'une légère peinture de surface. Et sur cette sphère de 12000 kilomètres de diamètre, les taches de peinture vivante n'adhèrent que là où les abîmes océaniques, les glaces et les déserts ne détiennent pas l'espace. La curiosité des origines s'est d'autant moins perdue que les grandes découvertes modernes ont fourni plus d'éléments cosmogoniques aux physiciens de nos jours.

Faisant une incursion dans la biologie, lord

Kelvin suppose qu'une météorite a ensemencé la terre d'un germe de vie. Parmi les premiers savants, ceux qui font, en Angleterre, la science la plus exacte, aucun ne craint d'émettre des idées sur ces sujets. Parfois elles prennent racine chez nous, qui les dédaignions sous prétexte de rigueur, témoin la faveur que nous accordons à l'œuvre de Lamarck et de Darwin. Ils conçoivent des lois de mutation des espèces, et ils doivent leur immense renommée moins à leur moisson de documents indiscutables qu'au récit coloré de ce qui a pu se passer dans le monde. Deux générations ont subi le souffle, peut-être inexact, de ces récits, mais leur résultat serait pratique s'ils avaient contribué à former dans leur jeunesse les esprits de Pasteur et de Claude Bernard.

A supposer que la terre ait reçu la vie de l'extérieur, il n'y aurait qu'un recul de la difficulté. D'où venait ce germe, comment s'est-il formé dans l'univers sans limites? Partout s'étend la même matière et le mouvement entraîne les étoiles qu'on appelle *fixes*.

Cela n'a jamais changé, à notre connaissance. La conservation de l'énergie et de la matière sont des faits d'observation aussi anciens que l'homme. Je ne sais pourquoi on nomme ces faits des « Principes », cela éloigne toujours quelque jeune tête qui peut croire que le mot cache de grandes diffi-

cultés. Toujours est-il que la matière se meut dans tout l'espace et de tout temps sans repos, et sans qu'on puisse sans doute jamais s'imaginer pourquoi. Les continents s'usent et se reforment avec un vertige de travail incompris qui est la vie des astres. Les êtres vivants suivent la même loi, une partie infinitésimale des planètes s'anime de vie, la matière des êtres suit alors la loi commune et ne connaît plus le repos. On conçoit cependant des êtres vivants mobiles et pensants, capables de vivre toujours sans nourriture : ce seraient des êtres induits que la Nature aurait construits en parasites. Ils prendraient leur force par influence sur l'énergie totale de l'Univers ; ce serait un autre mode de répartition que d'ailleurs nous ne connaissons pas. Ce que nous savons maintenant de l'équivalence des forces, de leur transmutation et peut-être de la transmutation de la matière en énergie, et réciproquement [1], nous fait concevoir que la matière puisse passer à l'état vivant. Ceci est la génération spontanée qui reviendrait parmi nous comme reviennent la théorie de l'émission et la transmutation.

Pasteur démontra l'inanité actuelle des générations spontanées, et la controverse en cette matière ne fut pas étrangère à l'affirmation de son génie. Aucun homme de sens ne soutient une doctrine de

1. Travaux de Becquerel, Curie, Ramsay, Langevin, École de Cambridge.

génération spontanée qui ne fait pas plus question que le mouvement perpétuel pour notre situation terrestre.

Mais autant que s'étend notre pensée, l'Univers sidéral est en état de mouvement perpétuel et ses systèmes solaires tempérés en état de génération spontanée.

Un peu de matière s'anime lors de la maturité des corps célestes. Pour les hommes qui pensent, il faut une solution, car la vie existe. Un seul moyen permet d'éluder la question, c'est de dire qu'un Dieu a fait de rien quelque chose, ou bien que l'Univers matériel mouvant et durable est le Dieu, le Panthée. En fait, il n'y a pas une vie des silicates et des calcaires, et, limitée par la science, notre imagination même ne peut la concevoir.

Il existe dans la Nature une spécificité du carbone qui est apte à passer à l'état de vie comme les corps radioactifs sont des transformateurs aptes à dégager de l'énergie. Cette acquisition récente [1], sans toucher aux connaissances solidement établies, est de nature à faire beaucoup penser dans le domaine biologique. La vie, quantité très faible, ne s'impose pas; elle est un fait subordonné à la présence et aux propriétés du carbone.

Sur chaque globe mûr, les gaz carbonés, l'eau et l'ammoniaque peuvent suffire au peu de matière

1. Voir note p. 11.

qui évoluera vivante. Sans insister davantage pour l'instant, on conçoit que, la température des eaux ayant atteint ce degré où ni l'hydrolyse, ni la coagulation ne s'imposent, la vie apparaît. Cela, me dira-t-on, n'est pas de l'expérience exacte, mais nul n'expérimente sur aucune origine, et il est vain de le tenter. De laborieux maçons bâtissent des molécules ; je ne sais ce qu'est, dans la nature, une molécule. Mais, pour donner du relief à ce labeur, d'ailleurs honnête, nous accumulons tous des produits, non pour eux, ce qui est trop peu, mais pour expliquer quelque chose. Pour expliquer ce qui se passe dans la cellule vivante, j'espère que l'idée nous passera de savoir la chimie de la cellule. A mon sens, la cellule est la liberté de vivre selon les milieux et sans fixité. La cellule, c'est la forêt vierge : on y voit des palmiers durables, des oiseaux et des reptiles qui fuient, et, selon la saison, des essaims de moustiques ou de papillons qui emplissent l'air. La cellule est insaisissable ; tout s'y passe. La tâche de la chimie organique est d'observer la vie pour être utile à l'homme.

Dans ce but, elle inventorie aussi bien les palmiers que les papillons pour reconnaître au besoin leurs propriétés appréciables, puis elle admire la forêt.

III. ***Les premiers êtres.*** — Quelque idée qu'on se fasse de l'acte de création générale, il faut bien

se représenter la situation des premiers vivants, car la vie a existé. Les îles continentales, à l'état de rocs primitifs ardents, n'admettaient pas la vie. En fait, la paléontologie ne trouve les premiers fossiles que dans les terrains d'origine sédimentaire. La mer, sur les rivages, par l'uniformité relative de sa température, est le premier abri des êtres. Ce ne sont pas assurément les crustacés, ni les mollusques des plus anciens terrains exposés dans nos musées qui sont arrivés les premiers. Peut-être y eut-il tout d'abord dans ces mers chaudes des sortes de molécules protoplasmiques libres, puis des êtres nettement figurés. Dès que la vie existe, on conçoit son aliment fait de carbonates aminés complexes et son énergie faite de chaleur.

Déjà en principe, pour le moment, un système vivant est né qui se transformera sans relâche comme un fragment de l'Univers, mais selon les lois du carbone organique.

A partir de là, la zoologie et sa branche morte, la paléontologie, nous permettent non de savoir ce qui s'est passé exactement dans le progrès des formes, mais de voir le travail accompli, gravé en pierre dans la suite des terrains.

L'être incolore, fait d'une cellule très petite, a les qualités des espèces qui ne s'éteignent pas. Les espèces grandies sont plutôt rares, comme le montre le tableau paléontologique suivant, tiré de Credner, où l'on voit les lignes constantes des êtres

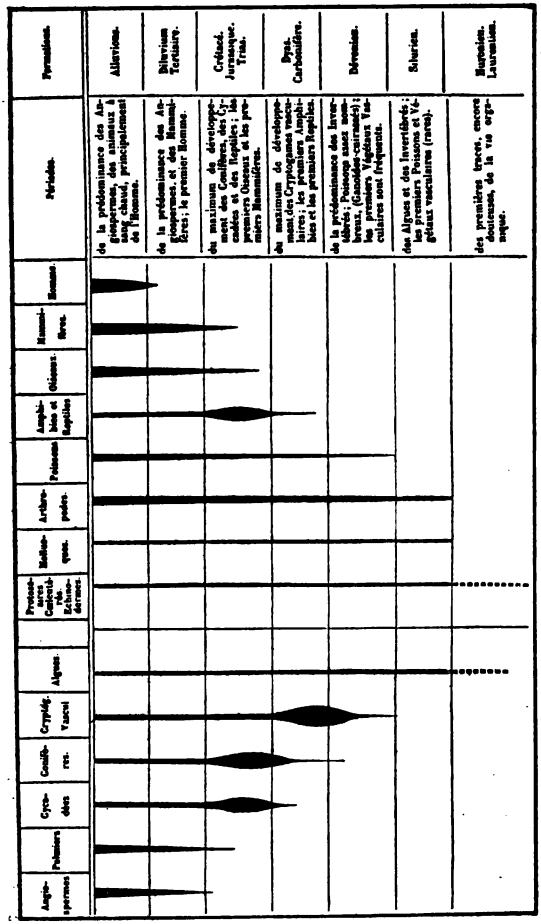


Fig. 1. — Durée des âges géologiques.

simples et primitifs qui n'ont jamais disparu.

Cet être monocellulaire assiste aux premiers et aux derniers jours de la vie sur les astres. Les plus petits êtres primitifs sont condamnés au mouvement incessant de l'Univers, ils doivent évoluer et transformer cette matière dont ils sont faits qui n'admet aucun repos. Aussitôt s'établissent deux fonctions biologiques primitives, la nutrition et la reproduction. Par endosmose ou par des vacuoles chargées d'acides, des estomacs rudimentaires apparaissent aux premiers jours. Tous les êtres se mangent entre eux comme la nature le veut. Ils sont féconds pour la mort indifférente, qui assure leur renouvellement sans cause. Aux êtres monocellulaires seuls la vie est assurée par la nourriture simple, la reproduction en progression géométrique qui compense les pertes, et la petitesse qui ne lui laisse rien à craindre du choc, quel que soit le mode d'alimentation et de reproduction.

On ne saurait trop insister sur le fait capital de la petitesse. L'être de quelques microns résiste au gel, à l'expansion de l'eau, à la sécheresse. Il n'est que bien rarement atteint par la trituration qui réduit le quartz en sable fin et les schistes en argiles. La petitesse est un puissant élément de conservation, jointe à la reproduction en progression géométrique sans sexualité ni synthèse chlorophyllienne ; elle réunit au début les conditions de continuité de la vie.

Quelle utilité ou raison y a-t-il à ce que la vie paraisse et que des espèces se constituent ? Aucune plus apparente que la présence des étoiles en mouvement. Chaque espèce se forme pour elle sans tendre vers le bien ou le mal des autres. Répétons que la vie est une infime fraction de la matière et de l'énergie de l'univers, elle en suit le mouvement incessant par l'intermédiaire des lois de combinaison du carbone.

Le carbone a une façon à lui d'être radiant : il rayonne de la vie matérielle, et celle-ci à son tour radie la psychologie et son enchaînement métaphysique. Malgré cela nous connaissons assez mal la nature, notre mère, car nous sommes presque, *in utero*, portés par sa volonté et sans vue extérieure de son passé et de son avenir. La petite fenêtre qui nous est ouverte sur ces questions nous laisse cependant voir, par le moyen de la géologie et de la chimie du carbone, que, dès le début possible à observer, tous les êtres ont été faits d'une matière molle, animée, connue sous le nom de *protoplasma*. Dans son ensemble, cette matière support de la vie ne peut davantage varier dans l'Univers que les corps simples eux-mêmes. Ces derniers ont, entre autres, les propriétés spectrales et de combinaison ; le protoplasma matériel a la propriété de vivre, et ce qui s'ensuit. Je ne crois pas que la vie se transmette à travers l'étendue ; elle est une fonction planétaire. Je sais de

même, sans l'avoir suivie, qu'une semence encore inconnue qui va germer provient d'un arbre et nom d'un météore. Et s'il n'en était pas ainsi, qui donc pourrait me donner une meilleure raison, sans se retrancher dans le dédain facile, de ce qui ne se mesure pas par des procédés d'arpenteur ?

L'histoire géologique, celle de la Terre, nous montre dans les plus vieux terrains sédimentaires des restes certains de crustacés. Ces premiers témoins oculaires qui nous sont parvenus se nourrissaient assurément, et la mer de l'époque cambrienne leur était un lieu de pêche dont le plankton [1] ne nous a pas été conservé et décrit. Par la durée des faunes testacées à travers les périodes géologiques et parvenues jusqu'à nous, on est en droit de dire que les faunes antérieures aux testacés ont existé, et ces durées, de l'ordre de grandeur de celle des astres, ne nous permettent pas de croire que seuls, au centre de l'Univers, nous possédions la vie. Cette idée ancienne n'est pas assez souvent redite, à moins qu'il n'y ait quelque chose de plus raisonnable à dire qui résiste à la critique scientifique et historique.

Reculer la vie même avant les dépôts sédimentaires n'a rien d'une hypothèse : c'est la vérité, car les fossiles des premiers sédiments se nourrissaient. Les premiers actes protoplasmiques, je le

1. Aliment vivant des poissons.

répète, coïncident donc avec une période d'équilibre chimique où les êtres, adaptés aux conditions, se trouvaient entre la coagulation (éthérification) et l'hydrolyse (saponification).

Par ce jeu de réactions physico-chimiques, la vie d'aujourd'hui existe ; par lui, elle a traversé les temps géologiques; par lui, la matière carbonée quaternaire [1] a commencé à vivre. Nous avons conservé par ces réactions la trace de l'origine générale aussi bien que l'homme connaît la sienne particulière à partir de son spermatocyte, de ses stades embryonnaires, et de ses étapes psychiques. Je viens de développer cette idée que la vie est une propriété partielle des astres, un fait premier; elle est aussi initiale que la matière, l'énergie, l'espace et le temps. Pourquoi vouloir, pensant l'éclaircir, la ramener à une chimie trop abusive et surtout à la mécanique. Ce sont là sciences secondes où les faits de nature ont été codifiés par l'homme, tandis que la vie sort directement de la nature elle-même. Sans doute les espèces subissent la gravitation, la pression, la durée, la combinaison, ainsi que toute chose dans l'Univers; aussi ne faut-il pas tâcher de *ramener* la vie à la mécanique ni à aucune des sciences auxquelles elle est nécessairement combinée pour une part, mais l'étudier en elle-même. Si, au cours de ces études,

1. C, H, O, Az.

un être venait à tomber, la mécanique serait la bienvenue pour dire le comment et le pourquoi, et s'il se putréfiait, la chimie, invoquée à son tour, nous donnerait ses formules. Avec une théorie mécaniste de la vie nous n'avons que le plaisir vain de croire qu'en partant d'une organisation scientifique et morte que nous avons créée, nous pourrons, avec ce que nous savons, pénétrer ce que nous ignorons.

CHAPITRE II

PREMIERS MOYENS D'OBSERVATION

I. ***Infusoires et microbes.*** — Nos ancêtres voyaient avec terreur l'ours des cavernes, et plus tard le loup ; ces ennemis ne leur laissaient pas le temps de cultiver leur esprit et d'apprendre ce que vaut la somme des petits dangers. Seulement, par la suite des temps, il put exister des oisifs apparents et, parmi eux, les *curieux de la Nature* découvrirent le ciron et parlèrent de ce petit articulé, non sans quelque mépris. Cependant le microscope de Löwenhœck arrivait à un résultat des plus déconcertant. Au début même de la vie humaine se trouvaient des spermatocytes qu'on ne pouvait nier avec un mot d'esprit. Dans quelque chose de moindre qu'un ciron se trouvait l'origine visible des hommes. Le microscope entra dans la science et se perfectionna un peu. Au temps d'Ehrenberg, les diatomées, les volvox, les euglènes et divers infusoires et vers bien catalogués semblaient nous donner une idée nette du monde invisible. Raspail, qui accordait à ces êtres un grand

rôle dans la pathologie et la guérison de la gale, affirma le succès des microscopes anciens.

La science constituée expérimentalement depuis cent ans reposait vers 1860 sur des faits, des hommes de métier, et d'assez bons instruments. Le microscope était déjà supérieur à ce que beaucoup savaient y voir, car les yeux et l'esprit ne perçoivent pas ce qu'ils n'ont pas appris à regarder de bonne heure. Pour cette raison, les petits êtres du temps d'Ehrenberg demeuraient encore seuls, mais agrandis et véloces comme des projectiles. Pour la plupart des observateurs, ce que nous appelons aujourd'hui *microbes* restait invisible et quelques-uns sont morts sans avoir vu ces petites cellules, tout en croyant ne rien avoir laissé échapper du monde microscopique. Comme les microbes travaillaient toujours en ce temps à l'insu des chercheurs, même renommés, on avait d'assez bonnes raisons de sentiment pour croire à la génération spontanée.

Il ne fallut rien moins que l'intervention de Pasteur pour voir nettement et comprendre les microbes, et découvrir cette fuite qui existait dans les expériences et dans le raisonnement, fuite qui faisait considérer comme possible, dans le monde actuel, l'accession de la matière à la vie. Le grand savant avait aussi le don très rare de voir les hommes, car il sut choisir les microbiologistes qui ont continué son œuvre.

La science biochimique a eu pour point de départ la pensée de l'homme et, comme nous l'avons rappelé, l'observation qu'il pouvait avoir des grands animaux. Mais avant que l'homme et les êtres de notables dimensions ne fussent présents, la nature n'était pas inactive. Dès qu'aux premiers temps géologiques la vie fut possible, elle ne pouvait créer, au milieu d'une extrême agitation cosmique, que des êtres très rapprochés de l'état de matière chimique et largement indifférents aux variations de la température, de la pression et de la durée. C'étaient des molécules chimiques en vie, pour lesquelles la multiplication rapide, en progression géométrique, assurait la pérennité. Indifférents, comme nous l'avons dit, au choc des pierres dures, par leur petitesse, conservant leur vie dans la glace, dans l'eau chaude et dans la terre sèche, n'exigeant comme nourriture que les matériaux communs de l'air et de l'eau, ces êtres avaient toutes les aptitudes imaginables pour résister à l'agitation des origines, ne jamais disparaître dans la suite, et rester sans doute les derniers témoins de la vie, si la vie doit finir.

Ces êtres les plus voisins de la matière minérale, et en même temps les plus adaptés à la vie, ont reçu le nom définitif de *microbes*. Ceux-ci ont imposé une partie de leurs lois aux amas de cellules d'abord libres, puis attachées, qui forment les êtres supérieurs.

Les plus importants parmi ces derniers naissent de deux cellules : un ovule et un spermatocyte qui réagissent l'un sur l'autre par une sorte de phagocytose, avant des segmentations qui les différencieront de plus en plus.

Les êtres unicellulaires sont les derniers venus, à notre connaissance, mais ils ont toujours été les premiers dans le monde; cela est d'ailleurs prouvé par les microbes paléontologiques de M. Reynaud. Comme, d'autre part, ils ont le contact le plus immédiat avec la matière, c'est vers eux que doit se tourner tout l'effort de la chimie biologique. Les livres sur ce sujet auront par la suite à se préoccuper surtout de la constitution des protoplasmas morts ou de leurs dérivés plus ou moins sclérosés, et des actes de leur vie chimique.

II. ***Les êtres invisibles.*** — De notre temps, il n'est plus possible de tout savoir. Il est pourtant bon d'avoir des connaissances aristotéliques élémentaires, mais il faut un métier de fond. Le progrès tend à constituer, dans la science expérimentale, un groupe physique ayant pour guide une métaphysique mathématique, et un groupe chimique de la vie confinant, par les états mêmes de la matière pensante, à une métaphysique morale.

Les sciences de la vie peuvent avancer par leurs moyens propres tant que l'état de vie est respecté. Leur deuxième moyen de progresser gît dans la

dissection chimique. Par état, j'ai la faiblesse de considérer cette méthode comme la plus puissante en biologie. Après cela, la physique a une très notable importance, puis viennent, pour ces études, des sciences de plus en plus lointaines.

En biochimie comme ailleurs, les choses ne se succèdent pas selon un ordre régulier, et le besoin le plus urgent peut-être est celui d'un perfectionnement du microscope. En pratique, on atteint rarement des grossissements de 2 000 diamètres avec une vision bien nette, et le champ est loin d'être plan. Certains microbes approchent par leur ténuité de la limite visible, si bien que des contagions qu'on sait sûrement causées par des éléments actifs n'ont pu être cultivées que rarement, sans qu'on ait pu déterminer leur morphologie.

Le microscope a été pour Pasteur ce que la balance était pour Lavoisier. Cela n'empêche de souhaiter un microscope du XXe siècle. Les physiciens peuvent examiner la question ; ils l'ont déjà fait et il ne semble pas trop téméraire de compter sur un grossissement supérieur à 3000 avec vision bien nette, en choisissant la matière, son indice, la longueur d'onde, etc.

Mieux que les prévisions théoriques plus ou moins encourageantes, il serait à souhaiter que les constructeurs, rares d'ailleurs, eussent la volonté de faire des essais patients et onéreux.

III. ***Humeurs et diastases.*** — Il n'est pas nécessaire d'insister sur tous les avantages d'un microscope nous donnant un supplément de 1000 diamètres et la nécessité de s'engager dans une pareille tentative. Je n'envisage la question que du côté chimique. Aujourd'hui, on a découvert dans des sérums limpides, filtrés sur porcelaine, des propriétés toxiques ou antitoxiques qui dépassent en puissance tout ce que les poisons chimiques ordinaires peuvent donner. Rien ne permet d'affirmer qu'avec les grossissements élevés il soit impossible de voir les particules chimiques ou molécules les plus grosses. Cela serait une révélation troublante sans doute ; mais quand ces faits arrivent dans l'histoire des sciences, après avoir protesté quelque temps on ne peut que laisser le fait acquis passer à l'état de vérité banale, et même les vrais savants regrettent de n'avoir plus souvent l'occasion de semblables émotions. Si jamais ce desideratum des microscopes véritablement puissants se réalise par quelque artifice optique, il faut remarquer que la vision des dernières particules de la matière inerte, des dernières granulations de la matière vivante, et les ondulations lumineuses choisies, seront du même ordre. C'est peut-être de là que découlerait une connaissance approfondie des sécrétions et sérums.

Il existe en biochimie un antagonisme apparent entre la théorie phagocytaire de M. Metchnikoff

et les théories humorales plus anciennes. Mais les humeurs mêmes, quand elles agissent *in vitro*, ont toujours eu à un certain moment le contact soit de phagocytes, soit d'autres cellules de garde instituées par des nécessités ancestrales et conservées toujours. Dès lors, il ne semble pas y avoir, au fond, d'action propre inhérente aux humeurs.

Les cellules sécrètent diverses substances, et, bien qu'on pense que cela se passe par voie de diffusion, le mécanisme d'émission n'est pas connu. Il est probable que divers produits simples sont excrétés par dialyse, mais le microscope seul dira comment se fait l'expulsion des principes actifs des sérums. Déjà dans cette voie existe une théorie des « chaînes latérales » d'Ehrlich. Les initiateurs de cette manière de voir se font remarquer par la solidité de leur instruction chimique ; ils appliquent à la biologie l'hypothèse de Kekulé, celle d'un noyau stable tout hérissé de groupes périphériques plus ou moins mal fixés. Dès lors, sous de faibles influences, une sorte de desquamation spécifique peut se produire et, comme dans la sécrétion du lait, des matériaux déterminés tombent dans des vaisseaux appropriés. Peut-être y a-t-il encore beaucoup d'autres hypothèses à faire, et entre autres celle-ci : certaines cellules, les phagocytes mêmes, pourraient s'ouvrir comme des zoospores d'algues et répandre une infinité de zoospores qui, nous le savons, peuvent être invisibles. On est sûr

aujourd'hui qu'il existe des microbes invisibles pour nos microscopes. Sur une plage de goémons, l'eau chargée de cellules invisibles est un sérum spécifique doué de propriétés ovolytiques vis-à-vis des algues. Cette eau contient peut-être des sensibilisatrices, mais à coup sûr des matières bioactives, et il s'y développe des actions de chimiotaxie positive et négative.

Il n'est pas douteux qu'en s'occupant de ces choses les savants s'efforcent de voir dans l'obscurité, ce qui est leur métier, et remplacent la lumière par des vues de l'esprit. Et, précisément, ces vues de l'esprit, malgré leur discrédit, sont, dans le noir, notre seule clarté. Faute de mieux, essayons de poursuivre ces vues. Il n'est pas de toxine ou de sérum de pure synthèse, il n'est pas de diastase qui n'ait passé par la vie. Peu de savants détachés des minuties contesteront, je crois, que sérums, toxines et diastases soient de même nature. La question se trouve donc reportée sur les diastases. D'après ce qui précède, les diastases peuvent être regardées comme des cultures invisibles : parce qu'elles sont toujours issues de la vie, parce que la chaleur les tue à 55°, parce qu'elles causent des hydrolyses ou des coagulations comme le feraient des cultures visibles. Il y a trois analogies moyennement probantes conduisant à la conclusion que les diastases sont des cultures vivantes, et, s'il en est ainsi, leur influence

sur la vie est aussi ancienne que celle des microbes. Si, d'autre part, les microbes sont des noyaux divisibles primitifs ou sortant de nos jours d'un réceptacle, on ne saurait admettre que les microbes invisibles vont constituer d'autres réceptacles pour des microbes, des diastases plus invisibles encore. Il serait trop commode de raisonner ainsi jusqu'à l'infini et d'affirmer en même temps la divisibilité indéfinie de la matière : son évanouissement. Que font alors les derniers éléments vivants des diastases ? Ils sont arrivés à l'ordre de grandeur des molécules et peuvent réagir sur elles comme le font les ions et les électrons. De là naît une théorie physique des diastases et des colloïdes.

Ils se rapprochent de l'état de la matière mouvante, pourrais-je répéter encore. En posture d'attaquer les tissus vifs ou morts, ils agissent comme les autres microbes, et aussi comme les ions des acides et des bases.

On peut se demander, maintenant, quelle est l'action générale des microbes entre eux ou sur leur proie. C'est poser là une question de chimiotaxie, c'est-à-dire de recherche instinctive cellulaire des espèces ou d'affinité chimique. Il n'y a pas là de réponse, car, en chimie pure, l'affinité n'est qu'un mot désignant des phénomènes inconnus dans leur essence.

Les grandes cellules se bouturent, se séparent

sous l'influence bien mal connue d'un centrosome. Bien que monocellulaires, les cellules sont assez hétérogènes pour permettre l'action d'éléments divers et vivre. Avec leurs noyaux variés, leurs granulations, leurs directions de segmentation, ces éléments n'ont plus de monocellulaire que le nom consacré par la coutume. Une paramécie est bien monocellulaire vue avec un mauvais microscope, les cellules réputées simples sont devenues morphologiquement des paramécies pour des instruments plus puissants. Les microbes et les microbes-diastases sont devenus de notre temps les véritables monocellulaires. Ne pouvant se diviser à l'infini ni garder le repos, qui est la négation de la vie, ils sont entrés dans l'ordre de grandeur des véritables réactions chimiques. Ainsi s'explique le fait d'êtres possédant deux vies : l'une morphologique, très ostensible, l'autre de ferments chimiques invisibles, mais agissants. Dans la complication des faits, on a pris coutume de dire d'un être : « cette fois-ci il agit comme ferment », sans chercher autrement. Là où un acte très général et très important se passe, suffit-il de réciter une formule ?

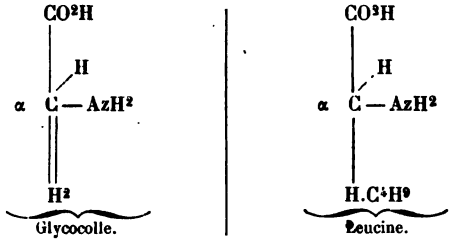
Et je reviens à la situation des dernières particules vivantes sur les dernières particules de ce qui a vécu, à l'exercice de la fonction saprophyte ou diastasique. C'est l'action du vivant qui mange sur la nourriture.

Deux moyens sont en présence : la digestion et la réserve.

IV. ***Éléments de synthèse.*** — Les livres de chimie biologique donnent un trop grand poids à l'étude des molécules excrémentitielles : à l'urée, aux dérivés puriques et aux cristalloïdes toujours frappés de mort. La recherche, fort difficile d'ailleurs, de belles substances qui aussitôt rentrent dans le cadre mort de la chimie organique, prédomine. Et bien probablement ces corps n'ont jamais existé libres dans les cellules où ils faisaient partie d'assemblages que la mort a rompus. Trop heureux cependant ceux qui trouvent ces fragments, et, ne pouvant mieux faire en ce temps, nous devons persévérer dans leur recherche. Si, à côté de cela, on donne aussi une part plus large aux procédés d'évolution, comme divers auteurs l'ont fait, notamment Baeyer et Fischer, il faut entrer dans les questions de synthèse. Comment peut-on concevoir les synthèses primitives et que peut-on savoir expérimentalement sur le travail pigmentaire ?

Dans les pages relatives aux temps antébiologiques, j'ai rappelé les conditions faites à la vie par le carbone. Dès l'apparition du premier grain vivant, assurément les formules d'α-amino dérivés ont prédominé sans que l'on puisse prévoir la nécessité de pigments ou de sucres. Comme l'ont montré Braconnot, puis Kossel et ses élèves, de

notre temps les protoplasmides contiennent tous des acides amidés, et le type de ces corps est toujours α-aminé.



Pour faire de tels corps, on ne peut songer aux épanchements de pétroles, bitumes et paraffines, ni au méthane libre; leur stabilité les empêcherait d'être ouvriers de synthèse.

Restant en présence de cinq catégories de réactifs, dont quatre substantielles, comment cela s'est animé ou même simplement condensé en formules du type α-dérivé?

Il ne faut pas attendre que je l'explique ici dans son détail chimique. C'est précisément dans ce sens simple en apparence, coûteux et long en réalité, que des années devraient être dépensées pour avancer la biologie.

On parle beaucoup de chimie physique, d'ions, d'électrons, de capillarité, de colloïdes, de rayons X, uraniques, radiants et autres. On a raison. Il faudrait 200000 francs par an pour personnel et appareils suffisants. Cela permettrait à une petite

escouade de mettre en permanence, de toutes sortes de façons, les cinq groupes de matériaux simples[1] en présence des formes d'énergie, et de léguer à d'autres la suite d'un plan. Il n'était pas si absurde, ce mot de *status nascendi* sur lequel on revient d'ailleurs. C'est dans le remous des pressions et du feu que naissent les cristaux complexes des coulées volcaniques.

Deux siècles d'études nous ont renseignés sur la vie précédant les temps carbonifères. Cela étant une certitude, quels matériaux de synthèse pouvaient se rencontrer au moment de la constitution de la vie avant les végétaux et une lumière suffisante, dans les temps précambriens ou prélaurentiens? Les gaz utiles pouvaient être les suivants :

1° Anhydride carbonique sorti des évents volcaniques ou gaz résiduel de la Terre, aliment de la synthèse chlorophyllienne qui viendra plus tard et conservateur des hautes températures, comme l'a montré S. Arrhénius.

2° Oxyde de carbone, soit résiduel, soit produit de toutes sortes de réactions naturelles volcaniques entre CO^2 et C, Fe, etc.

3° Acétylène résiduel ou formé par décomposition des carbures terreux selon la découverte de Moissan. Celui-ci conduit directement aux corps cycliques (découverte de Berthelot). Les carbures

1 C, H, O, Az (P, Mn, Fe, Ca, Si) ou leurs formes énumérées plus loin.

nous conduisent aux cyclo-aminés, découverte de P. Lebeau, aux hydrocycliques, découverte de P. Sabatier et Sanderens.

4° Ammoniaque libre encore répandue dans l'air et les océans (Schlœsing).

5° Gîtes temporaires de chaux, d'oxyde ferreux, de nombreux sels, de dissolutions phosphoriques, chlorhydriques, sulfuriques et autres agents de catalyse, condensations, hydrolyses, etc.

Et d'ailleurs, en réfléchissant, concevons-nous des cellules en pétrole ou même amidon, sucre ou cellulose, avant un travail initial ?

Ces matières émanent de la vie protoplasmique, mais ne l'engendrent pas. Si nous savons, par la chimie, que tous les sucres sont des hydrates de carbone $(C + H^2O)^n$, il n'est pas moins certain que tous les protoplasmides contiennent de l'azote pour une moyenne oscillant très peu autour de 16 p. 100. Il faut donc admettre, dès le début de la vie actuelle, des corps vivants formés d'emblée plus compliqués que les sucres. Même aujourd'hui il est impossible que la matière vive ne garde pas son premier souvenir, elle ne fait des sucres qu'après coup. Et ceux-ci, très abondants, engendrent les formules secondaires de la biochimie.

Il nous faut penser pour le moment aux actes premiers et regretter qu'on ne travaille pas davantage les synthèses les plus simples, mettant en œuvre le peu de matériaux des atmosphères et des

eaux primitives dont les synthèses sont énumérées plus haut. Les végétaux fossiles de musée nous apprennent une botanique certaine, mais les gîtes carbonifères nous prouvent la puissance de cette flore qui en a fait le cubage. La puissance des forces est démontrée par les milliards de tonnes de charbon condensé par les plantes et exploité depuis. Mais avant cela existaient des faunes incolores. Puis sur le globe se sont succédé des géographies qui se rétablissent peu à peu à nos yeux. Dans les océans ou les côtes de ces temps se sont formées des espèces dont le type nous est parvenu. De ces bassins anciens sort la variété de nos espèces, nos classifications botaniques et zoologiques reflètent les réalités de milieux lointains.

CHAPITRE III

HISTOIRE CRITIQUE DE LA QUESTION CHLOROPHYLLIENNE

I. ***Sources bibliographiques.*** — Aux points de vue physique, chimique et biologique, la bibliographie de la chlorophylle a été relevée par A. Tschirch[1] depuis son origine (1723) jusqu'à 1884. Elle comprend 600 publications, dont 252 d'ordre chimique.

Depuis, Marchlewsky[2] a poussé l'index bibliographique jusqu'à 1895. Et bien des mémoires ne sont pas mentionnés. Ces relevés m'ont souvent servi à remonter aux sources, quand cela était nécessaire.

En présence d'une bibliographie aussi vaste, je me suis imposé de mentionner, sommairement, les questions les plus importantes comme fait ou controverse.

1. *Untersuchungen über das Chlorophyll.* P. Parey, Berlin, 1884.
2. *Die Chemie des Chlorophyls.* L. Voss, Leipzig, 1895.

II. ***Historique chimique***. — Malgré l'abondance des documents sur la « chlorophylle », mon expérience m'ayant montré que les chimistes n'ont jamais eu, *in vitro*, « la chlorophylle », je ferai rarement citation de ces textes qui me paraissent éloignés du sujet que j'ai entrepris de traiter : celui des « chlorophylles ».

Ces chlorophylles mortes, les seules que les chimistes puissent avoir hors des organes qui les ont produites, sont extrêmement variées par leurs compositions, leurs spectres et leurs solubilités.

Il s'agit ici d'un groupe chimique particulier dont je m'efforcerai de faire l'étude expérimentale dans la mesure où je le connais et en écartant autant que possible ce qui a été fait, même de très important, en vue de « la chlorophylle », cela pour ajouter une opinion fondée et présenter, sous un autre jour, à la critique de tous, ce sujet aussi important que controversé. Mais pensant m'étendre sur les expériences que j'ai faites et les réflexions qu'elles me suggèrent, il convient de faire dès le début un court aperçu historique et critique.

Bonnet, qui a agité tant d'idées biologiques curieuses, a le premier abordé la question en 1754[1]. Senebier l'a suivi[2].

1. *Recherches sur l'usage des feuilles dans les plantes.* Gottingue et Leyde, 1754.

2. *Recherches sur l'influence de la lumière solaire pour métamorphoser l'air fixe en air pur par la végétation.* Chirol, Genève, 1783.

Les deux Rouelle ont transporté l'étude du vert des feuilles du domaine biologique dans celui de la chimie expérimentale en obtenant, les premiers, une solution alcoolique limpide et verte.

Pelletier et Caventou ont poussé plus loin cette étude[1]. A partir de ce temps, de nombreuses préparations de « *la chlorophylle* » ont été proposées.

La plupart des auteurs font usage, comme matière première, d'une herbe quelconque, d'un fourrage ou plante comestible; peu s'inquiètent encore de sa pureté comme espèce botanique, pensant que la « chlorophylle » qu'ils obtiendront, après de longues manipulations sur la plante morte, sera toujours une. Comme de ce chef bien des contradictions eurent lieu, chacun chercha une méthode à lui, meilleure que les précédentes, pour arriver à la chlorophylle pure.

Les premières chlorophylles n'étaient que des extraits alcooliques cireux ou gras à composition quelconque. Elles n'ont pas été analysées. Frémy[2] s'occupe de séparer par l'acide chlorhydrique et l'éther des produits plus purs. Un acide énergique est une cause de dédoublement et il n'est pas douteux que l'acide phyllocyanique et la phylloxanthine de Frémy ne soient que des dérivés de sa chlorophylle primitive. Mais, à la suite d'études

1. Sur la matière verte des feuilles (*Journ. de pharm.*, [3], 1817, p. 486).
2. *Comptes rendus* de 1865 à 1877.

approfondies sur le vert des feuilles, Filhol, par un usage très bien conduit de ces réactions, a su tirer, en 1874, de monocotylédones la première matière chlorophyllienne solide, ayant le dichroïsme inhérent à ce groupe. Récemment, Schunck et Marchlewsky (1895), agissant dans des conditions plus énergiques, rien moins que le gaz chlorhydrique à chaud, sont arrivés pour ainsi dire au réduit central des chlorophylles et ont obtenu des cristaux, la phyllotaonine, cristallisée au point de permettre des mesures d'angle. Un deuxième procédé, imaginé par Frémy[1], est le laquage ou la fixation de la chlorophylle par teinture sur l'alumine gélatineuse. Mais tout ce qui vient de la teinture, et bien d'autres produits encore, peut se fixer sur l'alumine et, quand on redissout celle-ci, elle rend des matières vertes complexes.

A. Gautier, en 1879, a traité des solutions alcooliques de dicotylédones : épinards, cresson, par le noir animal; bien des substances peuvent se fixer sur le noir en plus de la chlorophylle. Aussi, le savant chimiste lave ce noir avec de l'alcool à 65° qui dissout des matières étrangères, puis, faisant intervenir ensuite l'éther, ce véhicule dissout une matière verte[2].

Divers procédés ont encore été étudiés, notamment les précipitations par l'acétate de plomb;

1. *Loc. cit.*
2. A. Gautier, *Comptes rendus*, 1879.

mais si, pour dégager une chlorophylle du plomb on fait usage de H^2S, SO^4H^2, HCl, on l'altère certainement. Par l'hydrogène sulfuré, j'ai constaté qu'une chlorophylle déjà propre avait pris 3 p. 100 de soufre.

Enfin, les anciens procédés, ne mettant en jeu que des dissolvants considérés comme neutres, peuvent, aujourd'hui qu'on en possède de grandes quantités, être employés avec avantage. C'est à cela que je me suis arrêté en m'efforçant de faire agir successivement des dissolvants éliminatoires de certains groupes d'impuretés, de mettre les dissolvants en conflit. Si je prends la liberté de laisser de côté, dans cet historique, bien des faits importants, cela tient à ce qu'ils n'ont pu être groupés de façon à imposer la certitude à tous les esprits. N'ayant pas, à mon tour, la prétention d'atteindre ce résultat, je m'efforcerai de contribuer, par quelques faits nouveaux, à rendre nos connaissances un peu moins obscures.

Les causes d'incertitude relativement à la chimie de « la chlorophylle » sont diverses.

La première tient à ce qu'on n'est pas assuré de sa pureté ni, par suite, de ses propriétés extérieures. Est-elle une graisse, une cire, une résine? Peut-elle vraiment cristalliser?

La deuxième cause de doute, dérivée de la première, tient au petit nombre d'analyses produites. On ne signale que celles de Hoppe Seyler (1879),

Gautier (1879), Rogalsky (1880). Celle de Hoppe Seyler est attribuée par lui à la chlorophyllane, corps impur, et d'autres rares dosages sont mis au compte de dérivés altérés divers.

Ce n'est certainement que par des analyses assez nombreuses sur des corps étroitement identifiés qu'on pourra faire quelques progrès.

III. ***Pluralité des chlorophylles.*** — Une troisième cause de doute se pose. Existe-t-il pour tous les végétaux une chlorophylle ou un grand nombre de chlorophylles, même dans une espèce? Avons-nous la chlorophylle qui vit dans la cellule ou ses débris colorés ? Cette question présente assez d'intérêt pour qu'il en soit fait un historique un peu plus précis. Angström, en 1854[1], a ouvert cette question sur le terrain spectral en affirmant une différence entre la chlorophylle des phanérogames et des algues. Horshmar[2], en 1855, annonce une différence chimique. Herapath[3], en 1869, pense que les chlorophylles des diverses plantes quelconques sont différentes. Mais ces auteurs n'appuient pas leurs opinions simultanément sur l'analyse et la spectrographie, car pour les corps élevés l'analyse organique seule est décevante, les carbones et les hydrogènes de la formule ne sont approchés qu'à quelques

1. *Pogg. Ann.*, XCIII, p. 475.
2. *Ibid.*, 1855.
3. *Bericht. d. deutsch. chem. Gesellsch.*, t. II, p. 382.

unités près. A. Gautier[1], en 1877, annonça la découverte de la chlorophylle cristallisée. Mais, en novembre 1879, Hoppe Seyler publia une analyse de ce qu'il appelait la *chlorophyllane*, matière pseudo-cristallisée en filaments mal définis et molle :

$C = 73,4$, $H = 9,7$, $Az = 5,6$, $O = 9,6$, $Mg = 0,34$.

A cette occasion, Gautier[2] confirme sa publication de 1877, analyse sa chlorophylle cristallisée, et ses chiffres sont :

$C = 73,4$, $H = 9,8$, $Az = 4,15$, $O = 10,3$,
cendres phosphatées $= 1,75$.

Il pense que la chlorophyllane de Hoppe Seyler est de la chlorophylle.

D'ailleurs, d'après la note du savant auteur, les faibles différences s'expliquent par la diversité d'origine, Hoppe Seyler ayant traité des monocotylédones et M. Gautier des dicotylédones. Ce sont là, je crois, les deux premières analyses fournies de matières chlorophylliennes présentées soit sous le nom de « chlorophyllane », soit sous celui de « chlorophylle », sans qu'on les puisse départager. Ainsi commence à se poser nettement la question de la chlorophylle des algues, des monocotylédones et des dicotylédones, en même temps que les analyses de deux matières paraissant iden-

1. *Bull. Soc. chim.*, t. XXVIII, p. 147.
2. *Comptes rendus*, t. LXXXIX, 1879.

tiques alors que les noms sont différents. Il y a lieu cependant de retenir ces mots si justes de A. Gautier : « La chlorophylle elle-même qu'il ne faut du reste pas confondre avec le corpuscule chlorophyllien qui, à la façon du globule du sang, est un glomérule de protoplasma spécialisé, doué d'une vie et d'un développement propres, imprégné par le pigment chlorophyllien ».

IV. ***Phylloglaucines à spectre constant.*** — Il faudrait, en effet, une expression globale pour désigner le *vert à spectre constant*, qui existe en fait dans presque toutes les feuilles vertes et dans leurs solutions *récentes et non séparées*. Et les verts à bandes spectrales constantes, si peu que nous en sachions, méritent moins le nom général de *matière organique* que de *substance organoïde*. Pour abréger le texte, je les désignerai ultérieurement sous le nom de *phylloglaucines*.

Marquardt[1], dès 1835, a constaté l'identité de toutes les solutions chlorophylliennes avec les moyens de son temps. Tschirch[2] a constaté que ce qu'il nomme *chlorophylle vivante* a toujours le même spectre. D'après les expériences que j'ai faites de mon côté sur le vert des feuilles, ces affirmations me paraissent exactes, à de très rares exceptions près. *Optiquement*, il n'y

1. Brochure de Bonn.
2. *Untersuch. über das Chlorophyls, loc. cit.*

aurait probablement à considérer qu'une phylloglaucine. Quelles que soient les espèces vertes mélangées, la Nature les dispose vis-à-vis de la lumière toujours de la même façon pour remplir les mêmes fonctions : celles de respirer et d'assimiler.

Les chlorophylles organoïdes, les phylloglaucines, n'ont pas d'histoire chimique, n'ayant jamais été tenues en mains.

Quelques faits saillants relatifs aux chlorophylles mortes viennent d'être énumérés. Certes, ces matières colorées vertes qu'on a décrites peuvent être bien variées, mais on est enclin à vouloir les rattacher à un type déjà connu. Elles jouent cependant un rôle assez important dans la Nature pour ne se rattacher qu'à elles-mêmes.

Le passé nous a fait connaître des organisations chimiques nombreuses, mais toute constitution nouvelle ne demeure pas interdite. On peut, à la vérité, se flatter de connaître les fonctions simples, et c'est à ce point de vue seulement qu'il est permis de se demander quelle est, théoriquement, la fonction à laquelle se rattache le noyau permanent des chlorophylles, le noyau moléculaire qui porte la bande d'absorption principale, bande qui disparaît par réduction et reparaît par oxydation à la lumière (Timiriazef).

Stokes [1], en 1864, compare la chlorophylle à la

1. *Proceedings of Royal Society*, t. XIII.

biliverdine ; Gautier[1], en 1877, voit en elle un composé analogue à la quinone ou l'indigo réductible. En 1879[2], il revient sur les analogies avec la bilirubine.

Mais ces matières biliaires avaient plutôt un nom qu'une formule certaine et fixe. E. Schunck et Marchlewsky [3], en 1896, ont avancé la question dans le sens de la théorie biliaire. L'hématoporphyrine anhydre, dérivée de l'hémoglobine par Nencki et Sieber, est par le sang apparentée à la bile. Sa formule, $C^{32}H^{34}Az^{4}O^{5}$, ne diffère que par O^{3} en plus de la phylloporphyrine de Schunck et Marchlewsky, $C^{32}H^{34}Az^{4}O^{2}$, dérivée des feuilles. Analytiquement, on ne peut rien affirmer sur des formules aussi élevées avec un écart de O^{3} ; les matières colorantes du sang ont un radical pyrrolique ou ***hémopyrrolique***, sans constitution bien démontrée ; or, la phylloporphyrine traitée par du zinc a donné aux auteurs du pyrrol qu'on peut convertir en rouge de pyrrol. Ces phylloporphyrine ou phyllotaonine de Schunck et Marchlewsky paraissent bien définies ; elles sont fort bien cristallisées ; j'ai vu leurs éthers, je le répète, mais, d'après leur mode de préparation par des réactifs minéraux puissants, ce ne sont que des dérivés lointains des chlorophylles, des produits de destruction presque ultime. En tout cas,

1. *Revue scientifique*, févr. 1877, p. 706.
2. *Comptes rendus, loc. cit.*
3. *Proceedings of the Royal Society*, 1895.

ces matières viennent certainement du vert des feuilles, elles sont peut-être le noyau commun aux chlorophylles, comme la benzine est celui de tant de corps complexes.

A ce titre, il y a là des expériences d'un grand intérêt, mais rien ne démontre que les pigments du sang et des végétaux aient une racine commune.

Toutefois, il n'est pas obligatoire d'enfermer la science dans une seule formule étroite. Le carottène jaune si répandu dans les végétaux est un carbure constamment lié à la chlorophylle. Peut-être a-t-il des dérivés azotés verts; en tout cas il a des bandes d'absorption. Nous savons par l'histoire, fort bien étudiée, des matières colorantes, que les jaunes peuvent avoir toutes sortes de racines nitrées, nitrosées, flavoniques, anthracéniques, etc. Nous ne pouvons restreindre la Nature alors que, par nos seuls moyens d'usine, nous arrivons à une telle diversité. Les nombreux rouges qui se fabriquent, ainsi que les verts et les bleus, sont dans le même cas. Les groupes chlorophyllien, protoplasmique, biliaire et hématique peuvent se servir de noyaux hémopyrroliques, assurément, mais ils sont assez importants pour que toute autre solution leur reste disponible.

Il n'est pas davantage démontré que dans ces groupes la matière fondamentale que la Nature a choisie ait ses propriétés sous la dépendance toujours unique d'un même élément minéral.

Longtemps on a cru que le fer seul jouait un rôle dans le sang; à côté de ce fait, le plus important, Frédericq a observé chez les mollusques du sang et des liquides essentiels, fonctionnant au cuivre. Les publications de Vila et Piettre ont déjà montré combien il reste à connaître sur la chimie du sang, et les travaux qu'ils poursuivent encore dans mon laboratoire, sur les pigments, me font connaître qu'il faut garder quelque doute philosophique sur la constitution de ces matières. Je crois qu'on refuse à « la chlorophylle » toute cendre minérale ferrugineuse; plus loin je décrirai des chlorophylles à cendre noire de cuivre et rouge de fer. Le *Chenopodium quinoa*, à l'encontre des autres végétaux, a une cendre très simple, presque exclusivement faite de phosphate de potassium ; chez l'homme, la glande thyroïde exige de l'iode.

Quelle sera, dans chacun de ces nombreux cas, la molécule chimique chargée de se combiner au corps simple? Cela est d'un intérêt moindre.

Le plus pressé est de connaître ce que les espèces exigent. En outre, il ne faudrait pas être trop assuré que les chlorophylles, les biles et le sang ont bien le même radical de chimie organique, alors qu'ils vivent dans des milieux si divers. Nous vivons matériellement des sciences techniques, mais, fragments de l'Univers mobile, nous avons conscience de notre origine et parfois notre pensée peut s'élever jusqu'à elle.

CHAPITRE IV

I. ***Histoire optique simple***. — Le groupe biochimique des chlorophylles n'avait pas encore de caractères spécifiques d'analyse élémentaire, que déjà une découverte optique de premier ordre, due à Brewster, venait apporter de nouveaux et puissants moyens d'investigation[1].

Il s'agit des bandes d'absorption du vert des feuilles. Bien d'autres savants depuis se sont occupés de cette question, notamment Becquerel [2], Chautard [3], Timiriazef [4]. Je n'insiste pas, dans cette énumération rapide, sur des choses dont je pourrai parler par la suite. Les spectres de « la chlorophylle » qui ont été publiés varient en fait selon les préparations; ils varient aussi avec la nature du dissolvant. Il faudra donc dans l'avenir ne parler de bandes qu'en définissant le solvant,

1. On the colours of natural bodies (*Transactions of the Royal Society of Edimburgh*, t. XII, 1834).
2. Action des rayons différemment réfrangibles sur AgI et AgBr, influence des matières colorantes (*Comptes rendus*, t. LXXIX, 1874).
3. *Comptes rendus*, 1873; *Ann. de chim. et de phys.*, 1874.
4. Thèse de Saint-Pétersbourg, 1871 et 1872, 1874, 1875.

la pureté de la chlorophylle considérée, sa concentration et la longueur de la colonne sous laquelle on observe. Pour cette dernière mesure j'ai imaginé un tube en T dont la longueur peut être variable et qui se trouve représenté par la figure ci-contre.

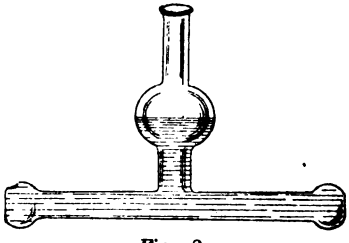


Fig. 2.

Stokes[1] s'est occupé le premier, je crois, de cette dernière complication.

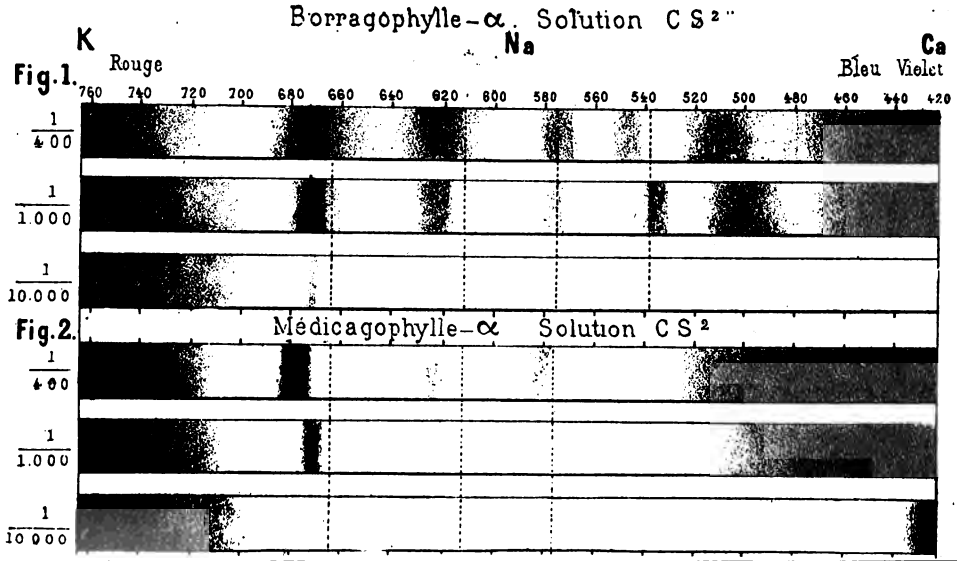
La figure ci-jointe donne une mesure de ces variations.

Depuis ces remarquables travaux, l'étude spectrale est devenue d'une telle importance pour le groupe chlorophyllien qu'il ne devient plus possible de définir correctement un de ses membres sans qu'elle intervienne en même temps que l'analyse chimique. Ni l'une ni l'autre de ces mesures ne peut suffire à elle seule.

La découverte des bandes d'absorption a généralement conduit à considérer celles-ci comme des ouvertures par lesquelles la molécule ne laissait entrer que les radiations lumineuses utiles pour ses travaux.

Engelmann, en 1882, et Reinke, en 1883, raison-

1. On the chunge of refrangibility of light (*Philosoph. Transactions*, 1852, et *Poggendorff Ann.*, même année).


Borragophylle-α. Solution CS²
K
Na
Ca
Rouge
Bleu Violet
760 740 720 700 680 660 640 620 600 580 560 540 520 500 480 460 440 420
Fig.1.
1/400
1/1.000
1/10.000
Fig.2.
Médicagophylle-α Solution CS²
1/400
1/1.000
1/10 000

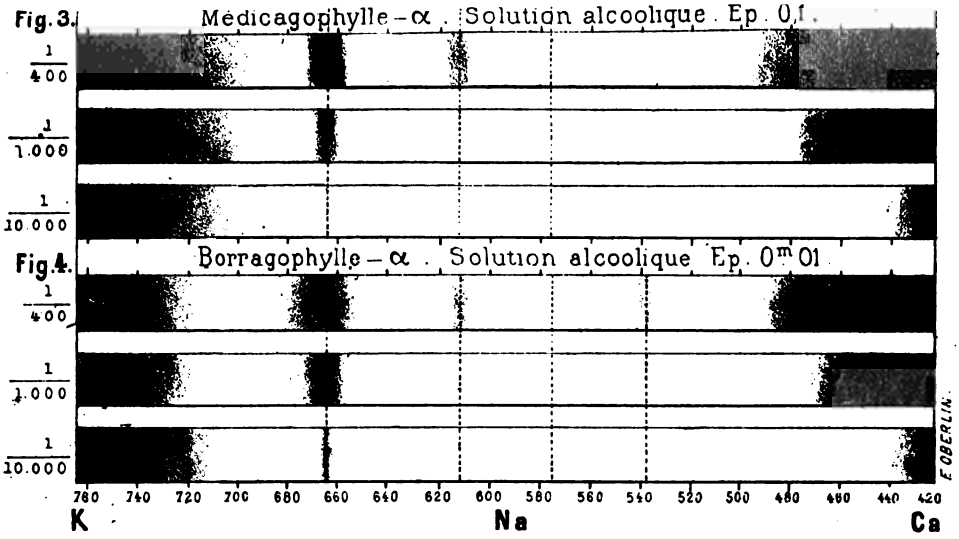


Fig. 3.
Médicagophylle – α . Solution alcoolique . Ep. 0,1
1/400
1/1.000
1/10.000
Fig. 4.
Borragophylle – α . Solution alcoolique Ep. 0m 01
1/400
1/1.000
1/10.000
780 740 720 700 680 660 640 620 600 580 560 540 520 500 480 460 440 420
K
Na
Ca
F. OBERLIN

nent sur les bandes spectrales et ont admis que ces bandes étaient en relation avec le phénomène d'absorption. Mais cela n'a été nettement démontré que par Timiriazef en 1886[1]. Ce savant a montré qu'en réduisant de « la chlorophylle » verte par le zinc et l'acide acétique, elle devient jaune et *perd la bande spécifique* de Chautard ; ce dernier fait est capital[2]. L'air colore de nouveau en vert cette solution et la bande spécifique enfermée dans des tubes scellés avec de l'anhydride carbonique reste indéfiniment jaune à l'obscurité, mais verdit par l'action de la lumière solaire, et la bande reparaît.

C'est donc cette bande qui travaille, c'est elle qui décompose l'acide carbonique. L'auteur a depuis représenté par une courbe cette action et montré que le maximum de travail chimique se passait dans la région du spectre où se trouvent les bandes. C'est là une découverte importante, quel que soit le mélange sur lequel elle ait été observée. Elle restera valable et précieuse à appliquer à des chlorophylles précises. Si les anciennes appellations des anatomistes étaient encore usitées, j'appellerais volontiers la bande fondamentale que laissent voir les chlorophylles « tourbillon optochimique » de Timiriazef.

Sur ce point, il existe d'autres genres d'études

1. *Comptes rendus*, t. CII, p. 686.
2. Becquerel, *Comptes rendus*, t. LXXIX, 1874, p. 1449.

tout à fait probantes. E. Becquerel prend du collodion au bromure d'argent et additionne l'émulsion de vert chlorophyllien. Une plaque préparée dans ces conditions, et placée sous un spectre continu, donne, au développement, les bandes caractéristiques. Donc, dans ces points seulement la lumière a travaillé chimiquement pour agir sur AgBr[1]. Là est la porte d'entrée de l'énergie.

J. Sachs en 1862, alors qu'on ne pouvait préciser l'influence capitale des bandes, voit que l'amidon se forme dans les feuilles sous l'influence de la lumière[2]. En 1864, il découvre ce fait si curieux de chimie biologique mobile : l'amidon apparaît à la lumière et peut se redissoudre par l'obscurité[3]. C'est un équilibre chimique à déclenchement lumineux, un régulateur de nutrition. L'amidon s'immobilise dans le magasin cellulaire ou, solubilisé, forme un aliment fluide.

En 1890, la relation qui existe entre l'absorption lumineuse par bandes et la synthèse amylacée est démontrée d'une manière frappante par Timiriazef[4].

L'auteur place une feuille verte sous un spectre continu pendant quelque temps, puis dans l'obscurité, la décolore à l'alcool et la passe à la teinture

1. *Comptes rendus*, 1873.
2. *Botan. Zeit.*, 1862, p. 365.
3. *Ibid.*, 1864.
4. *Comptes rendus*, t. CX, p. 1346.

d'iode. Partout où se trouvaient des bandes dans la chlorophylle enlevée ultérieurement par l'alcool on retrouve le spectre dessiné en iodure d'amidon. On a l' « amylogramme » des bandes. C'est un spectre à bandes noires que la lumière a dessiné à travers les cellules vivantes. C'est l'expérience de Becquerel portant cette fois sur la feuille et la fécule vivantes. Il est donc démontré, surtout en ce qui concerne les hydrates de carbone, que c'est la lumière absorbée, que c'est l'intervalle de radiations chlorophylliennes obscures, qui se trouve en relation avec le travail chimique d'absorption. Il semble que les preuves surabondent. Il existe des microbes *aérobies* qui ne vivent et remuent que là où existe de l'oxygène. Si l'on éclaire une culture de ces bactéries avec un spectre chlorophyllien — à bandes — on les voit toutes *venir* s'agiter autour de la bande noire. Ce n'est donc pas dans un point quelconque du champ spectral ou dans toute son étendue que l'oxygène est émis ; c'est la bande qui a reçu l'énergie qui exhale l'oxygène et, corrélativement alors, transforme les parties moléculaires d'où ce gaz provient, les diminue en oxygène, les synthétise en quelque façon. Les bactéries, qui sont des êtres mobiles, ont abandonné les autres points de la culture, bien qu'elle fût éclairée, et sont allées spontanément là où l'oxygène leur permettait de vivre; cette observation de la migration des aérobies vers la bande est d'Engelmann. Mais

les extrémités d'absorption du spectre, qu'on ne compte pas comme bandes et qui avancent cependant dans le champ visible, que font-elles? A quoi sert l'énergie de l'infra-rouge et l'ultra-violet?

En biochimie, les bandes sont affectées à un travail spécifique, ainsi qu'il vient d'être prouvé. Doit-on penser que les régions que notre œil ne voit plus au delà du rouge et du violet jouent un grand rôle et sont des bandes diffuses encore plus vastes que celles qui interrompent le champ lumineux. Il y a deux raisons de ne pas le croire. Dans l'infra-rouge les radiations confinent à la chaleur, la matière vivante peut absorber de l'énergie obscure, comme le font les champignons, sans dispositif spécial d'optique. En ce qui concerne l'ultra-violet, nous savons, par l'exemple de la lampe à mercure et à parois de quartz d'Heraeus, que les cellules sont tuées par cette lumière. L'œil humain est subitement frappé de conjonctivite. Cette extrémité du spectre n'aura pas plus d'action bienfaisante sur les plantes que le gel, le feu, le radium, ou d'autres énergies excessives. Les feuilles, habituées, par le passé des espèces chlorophylliennes, à la lumière tamisée de l'atmosphère terrestre, ne sont pas construites pour prendre toutes les énergies violentes de la Nature que nous pouvons parfois séparer et leur appliquer. Il est bon de se chauffer, non de se brûler, et les végétaux me

paraissent aussi aveugles que nous pour le violet.

En ce qui concerne la partie utilisable du spectre, Moissan [1], dans un important mémoire sur la respiration, dit que « les radiations calorifiques obscures excitent plus particulièrement les phénomènes de respiration ». Les bandes, selon l'auteur, réduisent l'anhydride carbonique et les radiations du violet seraient les excitants du mouvement interne du protoplasma ou des grains chlorophylliens.

Famitzine [2] a découvert en effet un mouvement remarquable : pendant le jour, ou sous l'action des lumières très réfrangibles, les corps chlorophylliens viennent tapisser les surfaces supérieure et inférieure des cellules, comme pour prendre la lumière ; la nuit ou dans la lumière jaune, ils se placent sur le bord.

Il faut bien qu'il y ait là une action sélective sur les radiations. Chacune fait son travail, et c'est pour cela que les feuilles sont vertes à lumière interrompue de bandes. S'il ne s'agissait que de prendre de l'énergie solaire pour un travail simple, d'absorber avant tout et le plus possible, on concevrait un monde végétal complètement noir. Le soleil ayant précédé l'apparition des végétaux, ceux-ci se seraient adaptés pour un pouvoir absorbant total. Mais, dans des conditions

1. *Ann. des sc. nat.*, *Bot.*, [6], t. VII.
2. *Ann. des sc. nat.*, [5], t. VII, 1865.

physiques uniformes, où serait la diversité des espèces, qui est un fait?

Toutefois, trop peu de travaux d'ordre expérimental ont été faits depuis, et la nécessité du vert végétal moyen, qui nous apparaît comme un acte naturel uniforme, ne s'explique pas encore. La teinte apparente des feuilles varie assez notablement, mais pourquoi le vert moyen domine-t-il?

Pringsheim [1], de 1874 à 1879, s'est beaucoup occupé du vert foliacé, et dans son mémoire il développe cette théorie que la matière verte des feuilles n'est qu'un écran protecteur derrière lequel se passent les réactions de la vie; dans cette hypothèse issue de la découverte de Famitzine, la chlorophylle tamise pour le protoplasma une lumière favorable. Ce n'est là qu'une théorie, sans doute, mais il est bon de montrer que, dans ce sens, beaucoup d'idées ont été émises. Et toutes les vues sont loin d'être épuisées. Je conçois, je le répète, un état où l'absorption domine tous les actes; le monde végétal tendant vers le pouvoir absorbant maximum sera en quelque sorte recouvert de noir de fumée et nous paraîtra noir comme il vient d'être dit. Une autre conception, celle que les champignons réalisent, est possible. Les plantes vivant en parasites, de nourritures faites, n'auront besoin d'aucune

1. *Ueber lichtwirkung und Chlorophyl funktion in des Pflanze Monatsber. d. Berl. Akad.*, jul. 1879.

absorption, et la végétation sera blanche. Or les feuillages ne sont ni noirs, ni blancs, parce que physiquement ceux exposés à la lumière et non parasites n'ont une absorption ni totale ni nulle. Mais l'existence d'*espèces* travaillant la matière par l'absorption de lumière est un fait. Pourquoi maintenant la lumière moyenne que perçoit notre *œil* est-elle plus ou moins verte et non rouge, jaune ou bleue? Cela me paraît, comme je l'ait dit, être une conséquence nécessaire de l'absorption spécifique des plantes. Il n'y aurait *pas* de spectre si l'absorption était totale et les feuilles noires. On aurait un spectre complet et continu dans le cas de feuilles blanches laissant passer librement toutes les radiations. Or ce spectre, que je supposerai pour un instant continu, subit, pour les besoins de la vie, une forte absorption de l'infra-rouge et du rouge ; en outre, une puissante bande supprime en grande partie ce qui reste de rouge, sans compter les bandes secondaires. Voici donc, de ce fait, une lumière privée de rouge. Les radiations *vertes* sont bien peu affectées de bandes ; en outre le jaune est peu touché, ainsi qu'une partie du bleu. Pour nos yeux, qui apprécient, ce jaune et ce bleu se superposent en formant encore du *vert*. Le violet, l'ultra-violet largement absorbés restent invisibles et n'influent pas. Les deux absorptions terminales du spectre et la principale

bande optochimique décident de la couleur verte.

Ce n'est là qu'une explication physique seconde dont la cause première revient à dire : pourquoi la Nature a-t-elle adapté ses ouvertures optochimiques pour les radiations peu réfrangibles? Nous pouvons seulement penser que, lors de la formation des espèces vertes, l'atmosphère peu claire et humide transmettait surtout le rouge dû à l'absorption de la vapeur d'eau. Je ne m'arrêterai pas longtemps à cette conception, que je crois possible, d'êtres constitués autrement que sur notre planète, pouvant vivre et travailler toujours sans nourriture. Ils seraient alors percepteurs des forces de l'Univers; ils en seraient les parasites, en épuiseraient l'énergie, et l'ordonnance du monde sidéral en serait changée. Mais nous ignorons la constitution première des choses. Dans celle que nous connaissons, tout se ruine et se reforme sans cesse, tous les êtres subissent aussi une hiérarchie de digestion qui en fait des proies réciproques. Il faut donc admettre que dans ce système d'équilibre seulement l'Univers trouve sa stabilité.

On conçoit ainsi que le fait de Famintzin, non contesté, prête son appui à la théorie de Pringsheim d'après laquelle le protoplasma vit dans une obscurité de son choix. Il n'est pas contestable que le soleil n'ait précédé les végétaux sur le globe. Les besoins de la vie et de l'espèce ont été

amenés à pourvoir les végétaux d'écrans contre une lumière trop vive qu'ils devaient subir sans pouvoir en supprimer la cause. On conçoit bien que ce soient les chlorophylles qui jouent ce rôle, mais le carottène le joue peut-être plus fortement encore.

II. ***Couleur des végétaux parasites.*** — On raisonne avec les faits qu'on possède à une certaine époque. Cependant il faut dès à présent laisser une large part à l'imprévu, aux actes du protoplasma incolore, et bien lui laisser le droit, qu'il prend d'ailleurs, d'opérer les transformations à son gré. Je tiens à faire remarquer de suite combien vite on passe sur les faits de parasitisme ou d'albinisme et combien il y aurait d'études à faire précisément sur ces cas.

Les champignons puisent leur aliment dans des matières organiques formées et en voie de régression, et restent décolorés. Il n'en va pas moins que leur protoplasma est d'une activité des plus grande. En quelques heures ils tirent du sol leur masse entière et, parfois, au soleil, sans chlorophylles, la transforment spécifiquement. Il n'a pas été dit que le long des mycéliums et dans la zone d'espace d'où surgit un agaric ou un bolet volumineux il n'y ait pas quelque travail symbiotique ou au moins quelque concentration de microbes faisant un travail préalable. La matière

vient du sol riche en débris, mais elle est revivifiée et transformée en substances protoplasmiques, puis en *sucres*, latex, corps odorants,... très variables avec l'espèce; sans qu'aucune chlorophylle à bande ni aucun écran soit intervenu, une spore a suffi pour faire évoluer du protoplasma incolore selon les consignes ancestrales.

Tout cela ne touche en rien les théories optochimiques. En fait, la plupart des végétaux se sont perfectionnés en s'adaptant un système optique. Mais les formes qui les ont précédés dans la descendance (Pringsheim) peuvent avoir conservé des conditions de travail défectueuses, car, pris en masse, les champignons, qui comptent peu, les conservent cependant.

Les faits de parasitisme chez les plantes élevées sont particulièrement curieux, surtout dans les *cas d'autoparasitisme*. J'ai vu au Jardin botanique de Séville un oranger réputé curieux. Cet arbre à feuillage vert porte deux grandes branches à feuilles blanches. Ces branches sont autoparasites sur leur propre sève; je comprends bien leur nutrition parasitaire, mais il est certain ici que le protoplasma de ces feuilles, d'ailleurs odorantes et vigoureuses, peut se passer d'écran dans un climat très lumineux. Pour ne pas être trompé par les apparences, j'ai fait un examen spectral de ces feuilles: de rares corps chlorophylliens y sont dispersés de loin en loin, et je n'ai perçu

qu'une bande chlorophyllienne des plus faible. Si un écran existe, c'est peut-être le carottène en pareil cas.

Un autre genre de parasitisme est celui des orobanches et du gui, plantes non cryptogames. Les orobanches sont incolores et, quelle que soit leur nourriture, elles ne sont pas sous écran chlorophyllien. Mais, à l'encontre de l'oranger, l'une d'elles vit à l'ombre. Le gui prend directement sa nourriture sur un arbre en vie, il prend de la sève incolore; avec ces matériaux étrangers mobilisés, il fait proliférer une espèce différente botaniquement et crée une chlorophylle distincte pour son usage.

Ainsi une plante, le gui, peut créer des principes alibiles avec son système de protoplasmas et de couleurs, et ces mêmes principes alibiles sont dérivés par une sorte de commutateur optochimique pour élaborer d'autres protoplasmas, d'autres chlorophylles, d'autres principes immédiats.

Ici nous retrouvons à la fois le parasitisme et la fonction optochimique : le gui, vivant en plein soleil, a dû se créer une chlorophylle.

Les champignons assez durables et vivant au soleil s'abritent parfois à leur façon par un enduit rouge de carottène ou d'autres couleurs. Ainsi font les bolets (*Amanita muscaria*, *Boletus luridus*).

III. ***Histoire optochimique et respiration.*** — Ce qui rend dans les végétaux la con-

naissance de l'assimilation très complexe, c'est l'existence d'une fonction respiratoire. La seule prise qu'ait en ce moment l'expérience sur les phénomènes de vie est la mesure des variations du rapport $\frac{O^2}{CO^2}$, l'observation de l'anhydride carbonique absorbé ou dégagé en fonction de la lumière dans la région optochimique des molécules et la mesure de l'oxygène dégagé. Or la fonction biologique respiratoire est une chose, celle d'absorption en est une autre. Les deux se superposent et on ne peut prendre trop de soin pour séparer expérimentalement ces actes et faire le départ entre les mouvements gazeux qu'on doit mettre à l'actif de la respiration pure et ceux qui appartiennent à la fonction optochimique d'assimilation. Une partie de l'anhydride carbonique d'origine respiratoire peut fort bien provenir du protoplasma incolore, car il se produit pendant la nuit, sans doute pour maintenir une certaine température. Ce protoplasma peut libérer une solution de CO^3H^2 qui se dissout et s'exhale ensuite comme acte de combustion.

Chez les végétaux, la différenciation est assurément poussée moins avant que chez les mammifères, par exemple; les organes cumuleront plusieurs fonctions.

Dans cet ordre d'idées, la feuille me paraît correspondre à la fois à la glande, au poumon et à la peau. Elle est une glande, car elle transforme

de mille façons les éléments chimiques extérieurs ou mobilisés dans son entourage. Elle est un poumon, car elle remplit la fonction respiratoire, calorifique ; mais un poumon n'est au fond qu'un organe glandulaire. Elle est enfin la peau végétale par sa surface imperméable et son pigment vert préservant les tissus sous-jacents, par ses pores ou stomates absorbant les gaz, émettant de l'eau, et, au besoin, des sécrétions, encore comme une glande.

D'ailleurs, dans aucun organisme la glande n'est absolument localisée : c'est un laboratoire chimique plus ou moins grand et spécialisé, qui s'installe là où il est nécessaire.

De Saussure[1] constate nettement la respiration végétale par la disparition de l'oxygène dans une atmosphère confinée et son remplacement par un volume moindre de CO^2 ; mais en ce temps on ne pouvait voir la complexité des phénomènes.

Le rapport respiratoire $\frac{O^2}{CO^2}$ comme l'ont défini Dumas et Reiset[2] pour les animaux a déjà été étudié pour les végétaux par Cloëz et Gratiolet en 1851[3].

En 1852, Garreau a distingué les phénomènes non identiques de respiration diurne et nocturne.

1. *Recherches chimiques sur la végétation.* Paris, 1804.
2. *Ann. de chimie et de phys.*, [3], t. XXVI, p. 299.
3. Recherches expérimentales sur la végétation des plantes submergées (*Ann. de chimie et de phys.*, [3], t. XXXII).

Mais c'est Lory[1] qui a étudié le phénomène respiratoire pur, dissocié de sa complication chlorophyllienne, en étudiant les orobanches, plantes incolores.

Cloëz, en 1863, analyse encore les gaz émis[2]. Correnwinder[3] étudie l'expiration nocturne et diurne.

En 1874, Dehérain et Moissan[4] abordent la question de la respiration végétale, et H. Moissan[5] établit, par de nombreuses expériences sur diverses espèces, la valeur du coefficient respiratoire et démontre que $\frac{O^2}{CO^2} = 1$ n'est pas vrai dans tous les cas, mais varie avec le stade de végétation, l'espèce et la température. « En général, à basse température il y a plus d'oxygène absorbé que d'acide carbonique émis. » Il n'importe pas beaucoup pour mon sujet de donner de l'extension à l'historique de la respiration ; je relève cependant dans le mémoire de Moissan (p. 338) des considérations fondées sur des recherches de Dehérain, puis de Duchartre[6], qui font considérer la plante verte comme un accumulateur solaire. Le jour, l'énergie est mise en réserve chimique ; la nuit, les fonctions

1. *Ann. des sciences nat.*, 3e série, t. VIII, p. 158.
2. *Comptes rendus*, t. LVII.
3. *Ibid.*
4. *Ann. des sciences nat.*, *Bot.*, [5], t. XIX.
5. *Ibid.*, [6], t. VIII.
6. *Comptes rendus*, 1866, p. 815.

ne s'arrêtent pas, l'accroissement continue grâce à la dépense d'énergie emmagasinée en attendant que le jour recharge la machine végétale verte.

IV. ***Écrans de lumière.*** — Les chlorophylles se rencontrent dans des *cellules*. Celles-ci, pour les végétaux, sont de petits sacs microscopiques, peut-être cellulosiques, de formes très variées, communiquant, dit-on, avec ce qui leur est extérieur par osmose ou d'autres moyens. Dans ces cellules on trouve un liquide à réaction acide, le *suc cellulaire*. Dans le suc cellulaire, emplissant plus ou moins la cellule, se trouve le *protoplasma* amorphe, incolore et à réaction alcaline. Pour les renseignements botaniques et cytologiques, il est bon de consulter, comme je l'ai fait, Van Tieghem [1], Henneguy [2] et E. Belzung [3]. En effet, la structure et les fonctions attribuées dès à présent au protoplasma sont trop complexes pour trouver ici une place complète.

Il suffit de quelques indications. Le protoplasma est loin d'être homogène ; cette sorte de gelée insoluble possède parfois la double réfraction, indice d'une constitution interne peu simple. On admet qu'il existe une infinité de protoplasmas, autant que d'organes, que de groupes de cellules. C'est

1. *Traité de botanique.*
2. *La Cellule.* Paris, Carré et Naud, 1896.
3. *Journal de botanique,* 1895.

lui qui est la vie. Aussi du protoplasma mort ne se conçoit pas, ou ne peut faire l'objet d'une préparation chimique. Le protoplasma ne vient que d'organes vivants, il transmet la vie et peut faire les synthèses chimiques qu'il veut. Il a en bloc la composition des albumines. La morphologie du protoplasma est l'objet de bien des théories, peut-être superflues, alors que les cas particuliers sont sans nombre. Elle est à coup sûr fort complexe.

Dans le protoplasma informe contenu avec le suc cellulaire, dans la cellule, on trouve des *vacuoles*, des cristaux, des grains d'amidon, mais surtout de petites masses vertes plus ou moins arrondies, plus rarement des rubans verts. Ce sont les organes chlorophylliens, les corps chlorophylliens ou chloroleucites. Nés dans le protoplasma, protoplasmas différenciés eux-mêmes, on n'en peut faire état qu'en vie. « Les corps chlorophylliens sont formés de plusieurs filaments juxtaposés. » (Henneguy [1].) Ces filaments, formés, dit-on, de *chloroplastine* insoluble dans les alcalis et le suc gastrique, contiennent dans leur épaisseur des grains dits *de Meyer*, cédant moins facilement « la chlorophylle » aux solvants. Ces filaments seraient reliés par de la *métaxine*, matière lentement soluble dans l'eau, soluble dans les alcalis et le suc gastrique. Mais Schwarz, cité par Henneguy, n'a

1. *Loc. cit.*, p. 88.

vu tout cela que sur des grains morts, car le protoplasma vivant ne se laisse que rarement travailler ou teindre par les réactifs histochimiques.

Avant de passer à l'analyse de quelques espèces mortes chimiquement séparées et analysées, j'ai voulu voir par mes yeux les chloroleucites vivants et en garder une pensée indépendante, malgré la supériorité de savoir que je ne songe pas à contester aux spécialistes. Aussi je ne fais pas des observations critiques et pense même, dans cette observation préliminaire, revoir seulement d'autre façon ce qui a déjà été vu souvent.

Les algues de mare, *Spirogyra* et analogues, ont toujours avec raison servi de sujet d'observation aux botanistes et biologistes, par suite de la perfection des images chlorophylliennes. Ces algues et les algues marines ont encore une fois servi à mes observations au point de vue où je me place.

Les algues filiformes vertes se comportent, de par leur chlorophylle, comme des préparations teintes; on a donc la rare fortune de regarder en couleur un dispositif vivant. Les grains verts en tête de la première cellule sont visibles sans colorants et, si l'on vient à les toucher *à froid* avec la solution de thionine (bleu) ou de fuchsine (rouge), ils se colorent avec une grande intensité sans déranger l'ordre intérieur; on voit mieux alors une série de ces passages qui relient une cellule à

l'autre et sur lesquels L. Olivier[1] a attiré l'attention dans sa remarquable thèse. Ces canaux, très importants pour une jeune cellule à l'extrémité de la tige et pour les suivantes, sont analogues à ceux du rétrécissement nodal du bambou. Peu à peu ils ne forment plus, comme dans le roseau adulte, qu'une cloison plane ; la circulation de l'ensemble de la tige passe par les fibres ligneuses périphériques. Cet état de choses est représenté dans la figure 3.

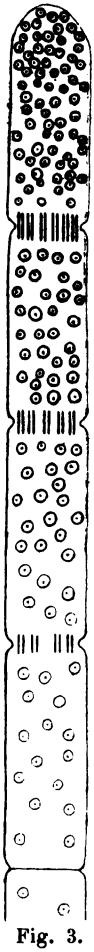


Fig. 3.

En employant la plaque chauffante et la teinture d'iode, l'amidon ne se manifeste pas dans les jeunes éléments ; vers le milieu de la tige, des grains violets ou une teinture de cette couleur apparaissent, et cela ne signifie pas que toute la masse des chloroleucites ou du protoplasma soit faite d'amidon. En outre, selon l'espèce, la variété, peut-être l'âge du sujet ou la fonction qu'il remplit à ce moment, on ne voit pas d'amidon, le fil cloisonné reste vert ou bien il se colore en brun. Ne serait-il pas chargé alors de glycogène, d'aleurone ou d'inuline? Ces co-

1. L. Olivier, Thèse de la Faculté des sciences, Paris.

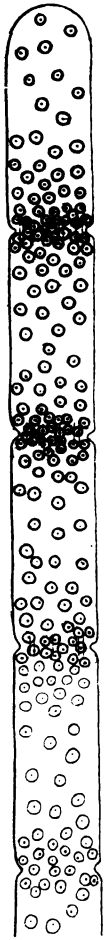


Fig. 4.

lorations peuvent n'affecter qu'une ou plusieurs cellules de la série. Avec les mélanges de couleur, on voit une cloison prendre le rouge, l'autre le bleu. Il ne faut pas réglementer les détails. La Nature fait ce qu'elle veut.

Parfois, en place des canaux d'Olivier il se produit, de part et d'autre des cloisons, une forte accumulation du protoplasma (fig. 4). Ce qui n'exclut pas l'idée d'un passage perforé.

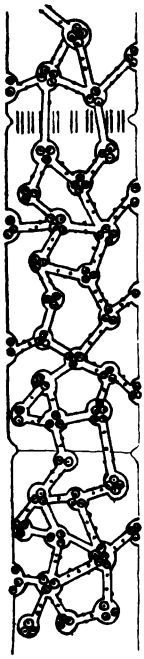


Fig. 5.

Les algues prennent à froid les couleurs, la thionine surtout, avec une avidité surprenante ; le réactif est souvent décoloré instantanément; point n'est besoin de lavages à l'alcool et la préparation se trouve fixée.

Les algues ont parfois leurs grains verts reliés sans symétrie par des cordons protoplasmiques colorés, faits de leur matière recevant la

même couleur (fig. 5) ; quelques grains se trouvent à la paroi en hémisphères. Je ne doute pas que ceux-ci communiquent avec l'eau carbonique des étangs et ne soient des *ports de mer* par où entre la nourriture (CO^2+HO^2+sels) dans tout le système. Ce cas se présente encore dans les algues à double enroulement parfaitement symétrique (fig. 6).

Tous ces détails disparaissent par le fixage sur plaque chaude, le protoplasma se rétracte en un long cordon, laissant vides de chloroleucites une longue suite de cloisons (fig. 7).

Que de fois, par la mort naturelle, la chaleur ou les colorants, des transformations profondes se produisent en un instant, laissant croire à l'observateur qu'il voit une espèce nouvelle ou un autre dispositif dans le système de canaux et de grains à chlorophylles.

Fucus vesiculosus. — Les mêmes essais ont été faits à travers les ellipsoïdes de *Fucus*. Sauf quelques cellules qui prennent la fuchsine et qui sont rares, la matière coriace en contact avec les roches et les eaux reste olive brun foncé ; vers le centre, des amas de

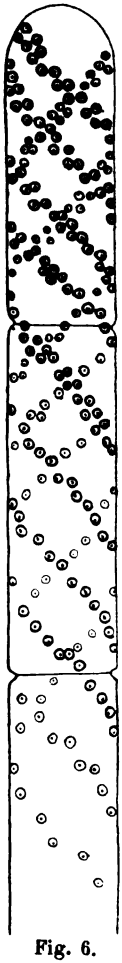


Fig. 6.

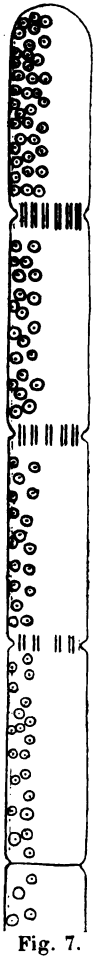


Fig. 7.

sphères de même couleur, puis des filaments. Ces derniers sont blancs et seuls se teignent instantanément à froid par la thionine (fig. 8).

Les espèces botaniques pures sont formées par des amas d'espèces chimiques très diverses et sujettes à des mutations rapides. Seuls les tissus définis, quand on sait les isoler, donnent à l'hydrolyse quelque idée du complexe d'éléments aminés qui les forment.

Trapa natans. — Les conferves, assez riches en amidon, ne donnent plus une vue aussi nette des dispositions chlorophylliennes.

Datura stramonium. — Parmi les plantes regardées comme plus élevées dans la série des êtres, je n'ai pu faire d'observations nettes sur le *Datura*. Par ailleurs j'ai constaté à diverses reprises que les chlorophylles extraites sur des masses considérables n'ont jamais conservé entre mes mains un seul caractère d'espèce chimique : *la matière marche*-

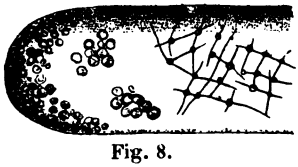


Fig. 8.

Algues amorphes. — En exprimant des algues de mare d'eau douce claire ou des floridées marines, on obtient une eau boueuse qui se décante assez vite. Est-ce de l'argile? je n'en ai pas douté d'abord. Est-ce une algue brune inconnue? Elle m'est inconnue assurément, et n'a sans doute pas échappé à des observateurs plus érudits en cette matière.

La boue de décantation contient des infusoires, des crustacés, des annélides, des diatomées.... Par polarisation, j'y ai reconnu des débris de quartz et de silicates. Mais la masse de cette boue prend instantanément la thionine à froid et en décolore la solution. Les éléments colorés ont un aspect remarquable d'uniformité et d'abondance. A l'état frais, ils sont bruns et paraissent former les herbiers des mares, analogues à un dépôt de *Fucus crispus* microscopiques : c'est le champ de pâture chlorophyllienne des infusoires. Je n'insiste pas sur cette abondance de matière chlorophyllienne en apparence informe (600 diamètres) et sa teinture instantanée à froid. Est-elle formée par le rejet incessant du protoplasma des algues ou est-ce une espèce autonome? cela échappe à ma compétence. Mais il faut un plankton des infusoires.

Je n'ai fait que relater sommairement ici ce qui paraissait le mieux établi sur la chlorophylle, faisant toute réserve au sujet de substances comme la métaxine....

Mon sentiment sur ces questions au point de vue morphologique peut se poursuivre ici.

Les cytologues ont démontré que le protoplasma était fort complexe au point de vue de la morphologie, qu'ils entrevoient déjà, et à celui de la nature des matières. Qu'il me soit permis de développer mes vues chimiques.

Dans chaque espèce végétale, je pense qu'il y a, à l'état de vie, plusieurs chlorophylles et plusieurs protoplasmas, comme dans les animaux plusieurs sécrétions en état de construction et d'écroulement permanent pour accomplir quelques-uns des travaux principaux de la vie. Ces chlorophylles vivantes, si diverses soient-elles, ont toutes des relations avec la lumière solaire ; elles ont toutes, dans leur molécule complexe, la chloroglaucine organisée, un service biophysique qui, pour atteindre un même but d'évolution, emploient les mêmes bandes ou plages d'absorption. A ce point de vue, les phylloglaucines, aussi bien des feuilles que je connais que des feuilles que Tchirch a observées, sont spectralement identiques. Chimiquement, on ne sait rien quant à présent, puisque nul ne peut examiner par les moyens chimiques la structure de la matière qui vit. Mais j'ai pu observer expérimentalement la différence de phylloglaucines vivantes, grâce à des signes extérieurs : les modifications qui se produisent l'instant du passage de la vie à la mort pour

une chlorophylle donnée. Bien des espèces foliacées vivantes se fanent définitivement par la chaleur sans manifester de changement. Une crucifère, le cresson vulgaire (*Nasturtium*) avec racines, sortant de l'eau et turgescent, vit longtemps dans une étuve à 30°; vers 45° il blanchit, on peut dire subitement, en perdant du sulfhydrate d'ammonium en abondance, et la plante est morte. Cette chlorophylle vivante ne meurt pas, comme les autres, en restant verte. Voici donc déjà au moins une différence expérimentale constatée.

En voici une autre également précise : une valérianacée, la mâche (*Valerianella olitoria*), prise vivante, broyée avec de l'alcool, sans aucun réactif, donne après filtration une solution verte qui, regardée *aussitôt* au spectroscope, donne le spectre constant des autres feuilles. Sans que rien autre n'intervienne, après quelques heures déjà, le lendemain surtout, ce spectre est méconnaissable.

Il s'est formé dans le bleu une puissante bande d'absorption presque aussi obscure que celle du rouge.

En présence de ces faits, il est difficile d'admettre qu'après l'usage du temps et des réactifs, même réputés neutres, on ait de « la chlorophylle ». Je considérerai comme des chlorophylles les matières vertes extraites des feuilles. Ce seront les pièces chimiques aussi peu altérées que

possible des *phylloglaucines* amas animés, qu'on ne peut songer à posséder. Dans deux cas déjà il est démontré qu'en quelques instants la mort les transforme sans que des dissolvants agressifs soient nécessaires. Et sur ce point, à quoi bon insister? Ne sait-on pas que les colorants les plus inoffensifs, la macération de chou rouge (Schwartz), un suc végétal, ne commencent à pénétrer certains éléments du protoplasma que dès qu'il a été tué? Le suc gastrique ne digère que les tissus morts ou qu'il a tués. Aucune chlorophylle, dans l'état de nature, n'est soustraite au soleil; elles se sont adaptées aux nécessités optiques ambiantes. Mais, pour élaborer les matériaux chimiques innombrables de réserve, de nutrition, de défense ou autres contenus dans les plantes, les chlorophylles sont des plus variées, tout en recevant la lumière avec un même appareil. De même, la plupart des animaux de la surface terrestre sont munis d'yeux à peu près identiques.

Céphalopodes, poissons, reptiles, mammifères ont le même appareil optique, sans que leur chair et leurs sécrétions cessent d'être éminemment variables.

Parce que les feuilles vivantes ou leurs teintures phylloglauciques récentes ont le même spectre, on ne peut rien affirmer au sujet de l'unité de la chlorophylle. Les vertébrés ont en général une parfaite symétrie; toutes choses se

répètent en eux par rapport à un plan médian, et cependant il n'y a là qu'une propriété extérieure commune à tous qui ne les rend égaux que pour quelques fonctions générales que la nature physique impose, par exemple le mouvement et la vue. Dans l'intérieur de ces mêmes vertébrés, la dyssymétrie des organes essentiels est évidente ; à cet égard le cœur, l'aorte, le foie, les poumons, l'estomac,... n'observent plus de lois de répétition. Et le cerveau n'a-t-il pas ses bandes d'absorption dyssymétriques ou localisations cérébrales pour la pensée, le mouvement et la douleur?

Nous ne pouvons disséquer *in situ* les chlorophylles en vie, mais, si nous pouvons en isoler avec certitude de mortes, il ne peut être contestable qu'elles ne soient les pièces dont étaient faites les vivantes. Et si ces chlorophylles diffèrent entre elles, on ne peut admettre que « la chlorophylle » soit une.

Déjà il a été constaté, par le fait des *grains de Meyer* en vie, qu'ils retiennent plus fortement « la chlorophylle », disons les phylloglaucines. On admet, dans ce cas, que c'est le substratum qui décide de l'affinité, mais on n'a pas moins raison en affirmant que c'est une autre chlorophylle plus énergique qui teint ces grains. Les deux interprétations se valent et on n'a le droit de conclure de ce chef ni pour ni contre l'unité de « la chlorophylle ».

Les feuilles vertes tuées à l'ombre, ou mieux

dans le vide sec, quand elles sont épuisées par un dissolvant des substances grasses, tel que le sulfure de carbone, lui cèdent beaucoup de chlorophylle verte, entre autres choses. Mais, quoi qu'on fasse, ces feuilles gardent une partie de leur couleur; bientôt le sulfure les traverse sans se colorer. Si alors on lessive avec de l'alcool, une grande quantité de chlorophylle très verte se dissout, en même temps que d'autres matériaux. Ce fait, comme celui des grains de Meyer, peut prouver qu'il y a au moins deux matières retenant inégalement « la chlorophylle morte » ou bien qu'il y a au moins deux chlorophylles. Le fait existe, mais ne permet de rien conclure ; il faudra lui appliquer des travaux complémentaires.

Ils prouveront, je l'espère, qu'il y a dans le même grain chlorophyllien *plusieurs chlorophylles* ayant comme leur substratum un jeu variable de basicités, ainsi que dans les actions de teinture agissent les chromogènes et les chromophores.

V. ***Milieu d'évolution et insolubilité des chlorophylles.*** — Il convient de remarquer que les chlorophylles vivantes sont insolubles dans le suc aqueux et le plus souvent dans le protoplasma imprégné de cette eau; elles ont été comparées à des graisses. Voici donc une classe de corps indubitablement insolubles qui doivent être en relation

constante avec l'eau par voie de solubilisation et avec la lumière par leurs bandes d'absorption. J'ai consigné les importantes relations lumineuses connues dans l'historique optique.

Comment des corps insolubles peuvent-ils se mobiliser dans les sucs aqueux? Il est aisé de faire des hypothèses. Je me bornerai à exposer un cas d'hydratation des formules que j'ai relaté[1]. Dans le péricarpe du raisin blanc de Champagne se trouve une matière de nature terpénique (elle donne un baume par distillation sèche). Cette matière a pour formule $C^{26}H^{39}(OH)^{3}H^{2}O$; je la nommerai *œnocarpol*. C'est là, chimiquement, une glycérine élevée, mais d'une série très désaturée ou, si l'on veut, très chargée d'énergie latente. On peut donc espérer l'hydrater et la rapprocher ainsi des sucres solubles. Sans arriver aux vrais sucres à molécules bien moins élevées, ce chemin possible a été constaté. L'œnocarpol se combine à la potasse et on a le dérivé cristallisé :

$$C^{26}H^{39}(OH)^{3},KOH + H^{2}O$$

appartenant au type

$$C^{26}H^{39}(OH)^{4}OK,$$

correspondant à

$$C^{26}H^{39}(OH)^{5}.$$

1. *Comptes rendus*, t. CXIX.

Sur ces chlorophylles vivantes, insolubles pendant un élément de temps, agissent bien probablement des traces de diastases convenables pour les hydrater, rompre les lacunes de leur chaîne et les saccharifier. Agissent encore des traces de ferments oxydants et de manganèse pour les oxyder. Traube[1], Bertrand[2], puis Fouard[3] ont montré ces actions dans d'autres cas. Agissent encore de façon inconnue le potassium, le cuivre, le chlore, le phosphore, le calcium, le soufre, le magnésium,... qui sont toujours présents. Enfin la lumière réduit, chasse l'oxygène démonstrativement, en nature, et on peut avoir des molécules profondément désaturées jusqu'au carbure inclusivement, ainsi que cela arrive dans les conifères, les labiées et d'autres espèces. Les choses sont à ce point inconnues dans la chimie biologique que ceux qui ont tenu en main quelques-uns de ces matériaux ont le devoir de relater les impressions, les sentiments même qu'ils se sont faits, trop heureux s'ils font penser contrairement et provoquent un mouvement d'idées, de réfutations, et alors probablement de travaux.

Dans le grain chlorophyllien vivant ou mort, il est démontré que la matière verte est *insoluble*,

1. *Theorie der Fermentwirkungen*. Berlin, 1858.
2. La laccase (*Annales de chimie et de phys.*, 7e série, t. XII, 1897).
3. *Comptes rendus*, mars 1906.

ce qu'on ne remarque pas assez. Je considérerai provisoirement ce grain comme une glande en état de travail; l'acide carbonique de l'air, l'eau et les sels du sol, l'énergie du soleil reçue par un système optique coloré concourent à cimenter en lui des formules organiques par des procédés que nous ignorons. Mais c'est démonstrativement la matière verte qui reçoit le premier choc lumineux, et les grains verts ont une masse assez grande par rapport au protoplasma incolore pour avoir une large part d'action. Pour une large part, la matière verte insoluble doit contribuer à la synthèse. *A chaque moment, par la voie inverse de l'analyse, elle se solubilise, se décolore, se simplifie, et passe dans le suc et dans le protoplasma aqueux.* Cela résulte des démonstrations de Timiriazef, de Sachs, de Famitzin et d'autres. Il est juste de penser que le protoplasma blanc opère des travaux sous le voile coloré des grains, mais on ne peut, avec Pringsheim, prendre complètement ces organes pour de simples écrans ; cela n'est que partiellement vrai. En eux se passe assurément le plus important de la synthèse, *et cela dans un milieu gras ou au moins insoluble.*

VI. ***Remarque sur les couleurs à bandes en biologie.*** — Le rôle du grain chlorophyllien à bandes est de premier ordre dans les végétaux; les matières vertes mettent en rapport l'énergie

et la matière. Mais on ne remarque pas que les couleurs discontinues sont fréquentes et leurs molécules jouent un rôle inconnu en pleine obscurité. La bile est souvent *verte* avec un spectre de bandes. Sans nul doute, ce vert est nécessaire et pourtant il accomplit les mutations dans l'obscurité complète, au milieu du corps des grands mammifères, des animaux nocturnes ou à pelage épais. Les chlorophylles, par contre, vertes et à bandes, travaillent visiblement au jour. Mais un iris automatique, le carottène, leur cache plus ou moins ce jour. Le sang passe, il est vrai, devant la surface dénudée et éclairée de certains animaux, mais, pour un grand nombre d'espèces, cela est bien peu de chose. Et d'ailleurs, ne voit-on pas les êtres non couverts se pigmenter au soleil, les hommes brunir dans les pays très insolés et même fournir des races colorées, comme pour s'abriter derrière l'écran dont parle Pringsheim au sujet de la « chlorophylle ».

Si l'on trouve dans les parties profondes et obscures des animaux des matières colorantes à spectre interrompu de bandes, ou simplement rétréci vers le rouge et le bleu violet (bile, sang), que font ces matières à spectre qui sont en rapport constant avec *toute* la matière qui s'assimile ou se désassimile?

Piettre et Vila[1] sont arrivés déjà à établir des

1. *Comptes rendus*, 1906.

relations existant dans le pigment sanguin entre les éléments histologiques et minéraux purs.

On ne peut répondre aux grandes questions que par hypothèse. Pour introduire dans le tourbillon vital des aliments ou en chasser des déchets, il faut des molécules ouvrières possédant des ouvertures ou lacunes physico-chimiques spéciales, visibles ou non au prisme. Pour façonner la matière selon les besoins de l'espèce, ces matières choisiront l'énergie qu'il leur faut et absorberont aussi bien le spectre *calorifique* que lumineux. Elles agiront avec les différences de chaleur provenant des réactions chimiques comme avec la lumière. Ces molécules ouvrières à bandes seront alors aussi nécessaires dans le fond obscur des tissus ou des viscères que dans les feuilles : ce seront les chlorophylles de la chaleur.

Pour revenir aux feuilles, il existe en elles du carottène, et j'ai vu des préparations d'Arnaud qui en montrent l'abondance quand je l'ai comparée ensuite au total des chlorophylles.

G. Bertrand a démontré que cette matière avait des *bandes*. Ces faits sont certains. Je me suis demandé ce que pouvait faire optiquement le carottène. Au $\frac{1}{1000}$ cette matière ne laisse passer que du rouge.

Au $\frac{1}{100000}$ la lumière va jusqu'au commen-

cement du vert, et mon expérience fait concevoir qu'entre autres raisons la variabilité de concentration de carottène dans les végétaux fonctionne comme un œil de chat et admette plus ou moins de lumière active sur la rétine protoplasmique aussi bien du grain dans ses parties centrales que du protoplasma que ces grains ombragent. Cette fonction de distributeur de lumière m'a paru se rendre bien manifeste en ce qu'avec la dilution l'étendue spectrale croît régulièrement sans aucune bande d'absorption. Ce n'est que bien plus loin, dans le bleu et le violet, qu'on verra deux ombres entre les dilutions de 1 à 10 millionièmes. Les espèces végétales *ont un iris ou fente spectrale* rendant possible à chacune le travail cytologique sous le voile coloré qu'il lui faut, carottène ou autre absorbant.

Comment concevoir : *Les chlorophylles et le carottène considérés comme écrans*?

Il a été prouvé que la bande d'absorption noire des chlorophylles était un lieu d'activité chimique; d'autre part, il semble difficile de nier que les pigments de feuille ne protègent la vie des protoplasmas sous-jacents dans la masse des espèces. Tout ceci paraît contradictoire et vaut d'être expliqué autant que possible.

L'étendue du spectre normal, non absorbé, est donnée pour l'œil dans la figure 1; un spectre

chlorophyllien de feuille vivante est, à la même échelle, représenté par la figure 2, et un spectre de carottène au $\frac{1}{10000}$ par la figure 3.

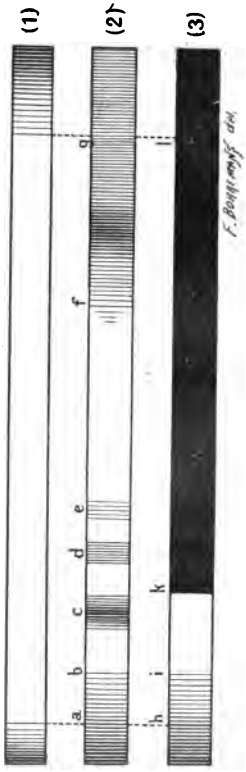


Fig. 9.

Si l'on regarde avec raison la bande noire comme le lieu d'une absorption d'énergie et de transformations chimiques, on ne peut dire que les avancements *ab*, *fg* d'un spectre chlorophyllien sur un spectre normal ne soient, dans la petite limite où la cellule résiste, des lieux d'absorption et de transformation d'un autre genre peut-être, mais au même titre. En fait, quand les grains verts se portent à la surface (Famitzin), *c* fait un travail rendu ostensible par le dégagement d'oxygène en *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *fg*, la molécule absorbe et fera quelque travail (de respiration sans doute) sur une certaine couche de protoplasma

venue dans ce but, car le protoplasma se meut et n'est pas chimiquement homogène. En *fg* d'autres radiations sont absorbées, à n'en pas douter, pour des actes peu connus. La théorie de l'écran n'est pas entamée par le fait de ces absorptions évidentes au spectroscope. Les protoplasmas incolores sous-jacents et même un hémisphère des corps chlorophylliens ne reçoivent plus en fait les lumières *ab*, *c*, *d*, *e*, *fg*; ce n'est qu'une question de concentration. Ils peuvent accomplir leurs actes en l'absence de ces lumières, si elles les gênent, et vivre dans les lumières rouge, jaune et verte où certaines activités protoplasmiques ont été constatées moindres. Ces lumières seront les intervalles *bc*, *cd*, *de*, *ef*.

Il n'y a donc pas de contradiction entre la théorie de la nécessité de l'absorption et celle de la vie sous écran sans absorption. Dans le jeu de la complexité d'un protoplasma et d'un spectre discontinu, on trouve les deux solutions. La Nature ne peut se contredire.

Mais nous avons vu que le carottène est tellement abondant dans les cellules et son pouvoir absorbant si extraordinaire qu'il y a plus de raisons de s'occuper de son action au point de vue optique que de celle des chlorophylles. Le carottène peut jeter, dès les premiers éléments de surface, un véritable voile rouge foncé sur tout le protoplasma. A certains stades de la vie, cela est peut-

être indispensable pour les espèces. Là se passe un travail photographique dans un atelier rouge et les pousses jaunes du printemps peuvent, sous le carottène, travailler selon leur loi. Mais alors la fonction optochimique de la bande d'où sort l'oxygène serait-elle fausse ou la nutrition serait-elle arrêtée, ce qui est contraire à l'observation? Il suffit de regarder un spectre de carottène supposé concentré pour voir que cette matière laisse passer en *ik* librement les radiations que les chlorophylles absorbent pour décomposer l'acide carbonique [1].

L'accord, partie expérimental, partie théorique, de ces explications présente une cohésion suffisante à mon sens pour être exposé à ceux qui s'intéressent à la philosophie des sciences naturelles.

Je reviens sur cette idée que les organes végétaux, en dépit d'un soleil ardent, ne vivent pas en pleine lumière; les êtres sont plus ou moins spécialement diaphragmés devant la lumière. Le fait des espèces cavernicoles, dépigmentées, ne montre-t-il pas qu'ayant l'ombre en permanence elles peuvent renoncer à se couvrir individuellement de matières absorbantes?

La fonction chlorophyllienne, ou du moins la couleur verte de certains animaux, a trop souvent été attribuée à une sorte de production de

1. 3, page 85.

chlorophylle *in situ*. Tchirsh[1] pense notamment, pour les cantharides, qu'elles renferment de « la chlorophyllane ».

Ces êtres ne peuvent, avec le peu de travaux actuels, entrer dans la discussion des couleurs organoïdes à bandes. J'ai vérifié que les élytres de cantharide n'ont pas de spectre; porphyrisés avec des dissolvants, aucun spectre ne vient dans ceux-ci. Par contre, en broyant l'abdomen desséché ou même le corselet de ces coléoptères avec de l'alcool, on a un beau spectre du vert chlorophyllien. On voit, en fait, le spectre des feuilles de frêne ou autres dont elles se nourrissaient qui est resté dans leur tube digestif et se sont desséchées avec l'insecte.

Voyant cela, je n'ai pas voulu examiner plus sérieusement le spectre de diatomées, d'infusoires, ni même de pucerons. Les premiers ingèrent des algues à fonction verte, les seconds sucent des sèves qui peuvent leur apporter des chlorophylles. Pourquoi alors la coloration verte des cantharides? Elle est assurément une coloration par interférence.

Mais quand même il existe des élytres colorés, et, dans les oiseaux, des plumages brillants qui n'ont rien de chlorophyllien. C'est dans les idées de Darwin sur le mimétisme protecteur ou la parure

1. *Loc. cit.*

des êtres qu'il faut chercher des explications à ce sujet. D'ailleurs, ces faits de mimétisme ont été relatés il y a fort longtemps. Le livre de De la Blanchère[1] cite Franklin et J. Starck qui ont observé sur les vérons et d'autres êtres des actes de mimétisme instantané.

1. De la Blanchère, *La pêche et les poissons*. Paris, Delagrave, 1885, p. 533.

CHAPITRE V

ESSAI DE SYNTHÈSE VÉGÉTALE

Nous avons vu que le vert des feuilles est toujours le même ; on l'a vu de tout temps, et il semble que ce soit affaire de simple bon sens d'admettre cette expression consacrée par l'usage : « la chlorophylle ». A première vue il paraît très simple de la bien connaître, car la matière ne manque pas, les végétaux en produisent indéfiniment. Il suffirait qu'on arrivât dans trois laboratoires différents à faire des préparations identiques de la « chorophylle » pour voir aussitôt cesser toute discussion. Telle n'est pas la situation. De très nombreux travaux existent, mille environ. Beaucoup ont une remarquable valeur, et cependant les résultats ne concordent jamais. C'est que, dans la question chlorophyllienne, la Vie se sert de l'Énergie pour assimiler et désassimiler la Matière. Dans un semblable cas, le chimiste ne peut travailler seul. Il faudrait, pendant un élément de temps, considérer simultanément les choses aux points de vue biologique, physique et chimique.

Le pouvoir d'évolution des protoplasmas n'est pas contesté ; ce qui ne semble pas leur appartenir est la propriété de créer les combinaisons organiques usuelles à partir des éléments, de réaliser la synthèse chimique et l'accumulation de la matière organique. La vie des animaux élevés dépend en fait de la synthèse chlorophyllienne.

Dans toutes les espèces, un germe primitif très petit, à éléments protoplasmiques et gras, préside donc, avant les chlorophylles, à l'évolution. Il procède d'un ascendant exactement semblable qui a déposé en lui toutes les consignes héréditaires de morphologie, de choix d'habitat, de durée et de méthodes chimiques. Ces parcelles spécifiques se succèdent comme le voulait au fond la très ancienne doctrine de l'emboîtement des germes rajeunie et acceptée sous le nom de *théorie de Weissmann*.

Si les chlorophylles ne jouent pas de rôle au début de la vie, il ne paraît pas douteux qu'une trace de la matière qui doit les former ne se trouve parmi les fonctions latentes du germe, où toute la vie future est prévue et condensée. Quoi qu'il en soit, les corps chlorophylliens apparaîtront en leur temps quand les réserves seront épuisées pour assurer la vie autonome ; et je crois qu'à ce moment il faut admettre que les cellules se mettent à vivre sous un régime symbiotique. Partie d'un germe quaternaire, la vie des végétaux poursuit son évolution en transformant surtout les sucres qui en-

gendreront plus tard les formules secondaires.

Le protoplasma incolore, le plus ancien représentant de la vie, travaille comme chez les microbes ou les animaux ; il reste l'ouvrier transformateur de tous les temps et de toutes les espèces.

Le grain chlorophyllien est une algue verte remplissant son rôle optochimique et respiratoire. L'ensemble de la cellule des végétaux verts se trouve constituée comme un lichen ; cette dualité, comme celle des sexes, n'est pas d'un exemple rare dans la Nature.

Je ne crois pas faire d'hypothèse en présentant les choses ainsi, si je prouve par la suite une communication chimique entre les trois éléments cellulaires : le suc cellulaire, le protoplasma condensé insoluble et le globule chlorophyllien gras sphéroïde et statique dans l'eau parce qu'il est gras.

A première vue, le protoplasma, qui conserve ses propriétés, comme s'il était seul, et le grain chlorophyllien, bien délimité comme un corps étranger dans la cellule, n'ont pas d'interaction compréhensible. Si je comprends bien ce que l'on pense aujourd'hui sur ce point, « la chlorophylle » fixe CO^2+H^2O en éliminant O^2. Elle retient donc $(CH^2O)^n$ et déverse dans le suc cellulaire les sucres ainsi créés, bons à servir de matière première dans tous les actes chimiques de la plante où toutes les formules paraissent dériver de celles des hydrates de carbone.

Cette théorie simple ne tient pas compte, entre autres choses, de ce fait que le grain chlorophyllien est dans son ensemble de nature *grasse* et que « la chlorophylle » a toujours été décrite comme une matière cireuse, en tout cas *insoluble* dans les milieux aqueux.

Comment cette graisse verte peut-elle produire de l'aldéhyde formique avec les éléments de l'air? Si elle en produit, comment ensuite le glucose, élément de la maturité, naît-il dans le milieu moléculaire gras admis ?

Sur ces questions, ayant amassé des faits analytiques, je les ferai précéder d'une explication provisoire pouvant servir de thème de discussion.

Le germe primitif contient, comme dans une arche de Noé ou la forêt vierge, des types moléculaires chimiques complexes capables de reproduire les espèces que faisait la plante mère. Ces molécules de la première heure se multiplient avec les matériaux très concentrés de la graine, qui, liquéfiés d'abord, se précipitent sur elles par coagulation ou par un phénomène comparable à l'accroissement des cristaux qui, dans un milieu complexe, n'attirent à eux que des molécules de leur propre *symétrie*.

Dans les théories les plus connues de synthèse végétale, le raisonnement, nécessairement étroit, comme tous ceux qu'on peut faire dans l'état actuel de notre savoir, est cependant trop sommaire.

Trois éléments seulement sont visés, C+O+2H; il semble faussement que l'azote, le phosphore, le soufre, le chlore, le calcium, le potassium soient des impuretés qui ne viennent qu'ensuite par surcroît.

Les théories basées sur la synthèse de combinaisons ternaires ne conduisent ainsi, par des hypothèses, qu'à des réactions finales, et comme, sur ce terrain hypothétique, c'est un progrès de faire intervenir tous les agents dont la nécessité est démontrée, mieux vaut en élargir la base.

Il n'est pas plus incertain de partir de l'hypothèse ci-dessus; je pense même que cela est bien plus conforme aux faits, puisque, expérimentalement, on n'a pu avoir ni germes ni graines privés des corps simples y figurant en petite quantité. La graine ne parcourra jamais le cycle qui doit la reproduire un jour si le sol de culture a été privé artificiellement des éléments chimiques peu abondants, mais nullement secondaires, cités plus haut. Les premières connaissances acquises pendant ces dernières années par Kossel et ses prédécesseurs sur les albumines doivent avoir leur répercussion sur les questions de synthèse végétale. A ce point de vue, il faut surtout retenir la basicité forte des radicaux albuminoïdes polyaminés, c'est-à-dire protoplasmiques, et la coagulation ou précipitation de ces substances les unes par les autres. Dès que l'ébranlement germinatif se produit, les matériaux quaternaires (C, O, H, Az) et même plus complexes (C, O,

H, Az, Fe, P, K, S, Mn, Si, Zn), solubilisés un instant, se déposent sur les matériaux qu'on pourrait appeler *biomorphiques* du germe. Quittant la vie statique de ce germe et des cotylédons au repos, la plante reprend son état dynamique. Il n'y a jusqu'à présent que le déplacement connu de tout temps de la même matière; je m'efforce seulement de changer l'explication.

Passons à la vie chlorophyllienne. Si la plante cultivée dans un sol d'expérience ne trouve pas les éléments Fe, P, Az, K, S, Cl, elle n'atteindra qu'un poids très limité et l'on pourrait presque compter dans quel espace se trouvent répartis les atomes, terme imprécis, contenus dans la graine originelle ou combien d'atomes de P, Az, K, Fe il y a par cellule.

Si le sol fait son apport normal de corps simples, et dans ce cas seulement, on peut essayer de raisonner sur la synthèse ternaire (C+H+O). Celle-ci s'accomplit surtout dans le grain chlorophyllien. Il est bien fâcheux, je le répète, que les travaux d'anatomie du grain chlorophyllien aient tenté peu de chercheurs. Autant qu'on peut se le représenter, cet organe alguaire fonctionne comme une sorte de glande en grappe ayant ses éléments protoplasmiques propres en relation avec le protoplasma de la cellule, au moins par le suc cellulaire qui sert de milieu commun. La minime quantité de matière verte, son énorme

pouvoir colorant, choses que j'ai pu constater au delà du $\frac{1}{1000000}$, étant comparés à la masse des corpuscules verts peu colorés individuellement, montrent que bien peu de molécules chlorophylliennes relativement assurent le travail opto-chimique des plantes. Il paraît difficile de savoir comment se trouve répartie la matière verte. Ce que j'ai bien vu, c'est que divers dissolvants sont nécessaires pour décolorer le corpuscule-algue et le réduire à son squelette protoplasmique incolore. Sous le microscope on voit, par l'action d'un dissolvant tel que CS^2, sortir du grain qui se dégonfle une forte quantité de matières provoquant dans le liquide retenu sous la lamelle des stries d'inégale densité. Par cette observation que j'ai faite, on reconnaît directement que le grain vert est bien le siège de la formation des graisses, cires, carbures, etc. Les analyses de cendre faites par Hoppe Seyler et A. Gautier sur la « chlorophylle » qu'ils ont préparée ont montré la présence d'éléments minéraux. Dans les chlorophylles les plus pures que j'aie obtenues, et même après dissolution dans l'éther ou le pentane secs, on trouve, selon les espèces, P, K, Cl, S, Fe, Mn, Si, et très probablement Cu. Cela fait légitimement penser que, même en se limitant à la synthèse ternaire, les molécules chimiques des chlorophylles utilisent à tout instant ces éléments. On sait

d'ailleurs pour un corps particulier, après les observations de Maumené et les recherches de G. Bertrand, que de minimes quantités de manganèse, métal fréquent dans les végétaux, jouent un rôle d'agent oxydant dans les milieux organiques. L'algue chlorophyllienne sortie du protoplasma agit à sa façon comme une hématie qui prend et cède de l'oxygène. Elle fait cela et fixe en outre du carbone par un mécanisme qui nous est inconnu, mais ne peut être exclusivement cherché en vue de prouver une conversion préalable de l'acide carbonique en formaldéhyde. Les éléments protoplasmiques et les chlorophylles elles-mêmes sont en continuité, ayant des radicaux basiques et acides. Ils peuvent fort bien fixer le carbone à la suite d'une carbonatation directe, comme le fait l'arginine, que d'ailleurs ils contiennent en puissance. Ces racines basiques et les éléments P, K, Cl,... étant toujours présents, ne peuvent jouer un rôle nul. Cependant il me paraît utile de rappeler par surcroît que de simples hydrocarbures ou polyalcools, pourvu qu'ils possèdent des *lacunes*, sont aptes en chimie à annexer divers groupes additionnels. Le cyclopentadiène C^5H^6 (Étard et Lambert) fixe rapidement de l'acide sulfureux libre pour donner un composé solide oxysulfuré insoluble, infusible et non volatil. C'est là un exemple de complication et d'insolubilisation par SO^3H^2 ; il n'y aurait pas lieu d'être surpris si CO^3H^2 se fixait

de même sur les points non saturés des molécules très élevées : il se fixe bien sur le phénol sodé en industrie; nous entrevoyons à peine quelques réactions de ce genre. Il se fixe en tout cas à froid sur l'arginine et la carbotriamine ou guanidine. L'accroissement du nombre des hydroxyles se fait aussi sur ces points et l'intervention du potassium le facilite, comme je l'ai montré sur le vitoglycol.

Cette belle matière blanche anhydre est un dialcool ; hydratée, elle est une glycérine élevée; mais, en présence de la potasse, elle donne des cristaux correspondant au degré d'oxydation et d'hydratation d'une érythrite potassique. Ces faits mettent en évidence l'influence directe des composés de S,CO^2 et K sur les lacunes chimiques.

Mais, quel que soit pour les chlorophylles le mécanisme de fixation des mailles CH, OH, COH... par une sorte de plastification *biomorphique*, il n'en reste pas moins à expliquer comment « la chlorophylle » insoluble et cireuse communique avec les milieux aqueux, d'une part, et comment elle est l'origine des huiles, cires, carbures et essences souvent si abondants dans les végétaux. Ce rôle est contradictoire, mais il ne l'est que par suite de l'hypothèse de la « chlorophylle » unique à laquelle on a été conduit en observant sur toutes les feuilles en vie le même spectre. Il serait surprenant qu'une observation naturelle, exacte pût contredire en théorie la présence des diverses

chlorophylles que j'ai observées expérimentalement. Tous les grains chlorophylliens vivants ont le même spectre, comme l'a confirmé Tchirsh après des observateurs antérieurs. J'ai observé de plus que la solution alcoolique verte, récemment faite, contenant non séparés tous les éléments solubles du grain vivant, avait comme ce dernier un spectre toujours le même. Mais souvent cela ne dure que quelques instants, et même dans cette solution neutre on voit apparaître, après quelques minutes, des bandes nouvelles. La mâche ordinaire, comme je l'ai déjà dit, montre très nettement cette action du temps amenant une sorte de mort moléculaire et l'apparition spontanée dans le violet d'une forte bande noire qui n'existait pas une heure avant. Dans ces conditions, personne ne peut avoir la matière verte des feuilles *in actu*; seules les diverses chlorophylles mortes qu'on peut séparer de la plante coupée ont été extraites en bloc par les chimistes qui, poursuivant le but d'isoler « la chlorophylle » à spectre unique, ont rarement essayé de préparer des masses de matières assez grandes pour permettre des séparations valables. Les chlorophylles mortes sont loin de perdre toute leur importance. N'est-ce pas par l'étude du cadavre qu'on connaît l'anatomie du vivant ? Si par les dissolvants neutres on isole diverses chlorophylles bien caractérisées, on est en droit de conclure que

la glaucophylle vivante les contenait. Liées peut-être et tenues en équilibre avec un spectre unique, elles n'en étaient pas moins des pièces distinctes que le faible effort chimique de la mort et du temps ont séparées.

Dans ce concert, chacune des chlorophylles travaillait, au temps de la vie, avec ses fonctions propres, se formant et se dédoublant continuellement, malgré le spectre unique d'un organe vivant; il peut donc, logiquement, exister une infinité de chlorophylles.

Pourquoi cette différence entre le spectre constant des feuilles et celui variable des chlorophylles chimiques?

Presque toujours les feuilles que j'ai observées ont un spectre, et un seul, caractérisé par une très forte bande bien connue et deux bandes d'une intensité décroissante qu'on a l'illusion de voir dans une perspective dont la netteté s'efface avec l'éloignement[1]. Ce caractère est saisissant; de rares bandes faibles le troublent. Les chlorophylles mortes, les seules qu'on puisse posséder et analyser, ont toujours cette bande très forte, et c'est pour cela qu'on retrouve le principal aspect du spectre des feuilles. D'autant plus que ces observations n'ont jamais été faites avant moi sur solutions titrées dans des conditions comparables. Mais les bandes peu

1. 2, page 85.

visibles ont disparu, sont déplacées ou remplacées par de nouvelles. N'oublions pas qu'il est impossible d'augmenter l'épaisseur de feuilles vivantes en les empilant; il est aussi malaisé de la diminuer; encore cela a-t-il pour limite la coloration du grain même. Tandis qu'en faisant varier le titre des solutions d'une espèce chlorophyllienne bien définie chimiquement on peut mieux scruter son spectre.

Les chlorophylles, lors de la mort, se dédoublent en libérant les molécules formées autour de leur noyau, et le spectre subit des variations accessoires qui, sauf la bande fondamentale, lui donnent un aspect particulier. La couleur et le spectre d'absorption de molécules différentes ne peuvent rester identiques.

Les spectres constants des organes vivants ne doivent pas être nécessairement identiques avec ceux des molécules chimiques, fragmentaires.

Quelle peut être l'utilité de ces molécules vertes très distinctes dans les végétaux? Comme nous l'avons déjà dit, il s'agit pour la plante de faire les synthèses prescrites par son hérédité. Chaque molécule chlorophyllienne partielle, par ses bandes et les propriétés découlant de leur structure chimique, construit des molécules spéciales, les abandonne par une sorte de desquamation, les verse dans le milieu cellulaire et, comme dans tout acte de vie cellulaire, recommence indéfiniment son travail.

Une chlorophylle unique ne semble pas pouvoir

faire à la fois des huiles insolubles et des sucres. Prises en masse, les chlorophylles sont de nature grasse et insoluble à première vue, et ainsi la fixation du carbone sous l'influence de la lumière semble bien se faire, pour une très large part, dans un milieu gras par condensation biomorphique autour des centres d'attraction chimique provenant du germe. L'expérience m'a montré que les chlorophylles diverses sont très réductrices; leur émulsion potassique réduit l'azotate d'argent ammoniacal avec formation d'un précipité noir. Je n'ai pas la pensée d'expliquer, par ces considérations, des faits dont le détail inconnu réserve à la chimie biologique un travail dont on ne prévoit pas la fin. Je le répète, il n'y a là qu'une suite d'idées provisoires qui m'ont été suggérées par un long travail expérimental et me servent aujourd'hui à en présenter quelques analyses.

En fait, cherchons un exemple concret en faisant une brève énumération des principes synthétisés dans la fougère du commerce (*Aspidium filix fœmina*). Cette plante, par la méthode que j'ai décrite précédemment et dans les *Comptes rendus*, donne :

1° Un alcool blanc $C^{26}H^{32}O$;

2° Du *carottène* $C^{n}H^{2n-x}$, matière douée d'un spectre d'absorption [1] ;

3° *Aspidiophylle-1* $C^{208}H^{347}O^{32}Az$. Première

1. 3, page 85.

chlorophylle verte à bandes se rapprochant de la composition brute des acides gras élevés ;

4° *Aspidiophylle-2* $C^{240}H^{320}Az^{10}O^{42}$. Belle matière colorante cireuse à reflets bleus colorant les solvants au $\frac{1}{1000000}$;

5° *Aspidiophylle-3* $C^{108}H^{172}O^{24}Az^{10}$.

Ce n'est pas ici un cas à nombreuses chlorophylles ni la description d'un travail. Je mentionne seulement des rapports analytiques établis sous une forme comparable pour les commenter.

La chlorophylle-1 a une composition brute se rapprochant de celle des acides gras incomplets. L'oxygène et le carbone s'y trouvent dans le rapport de 2 à 13, l'azote étant un chromophore peu abondant. L'élément hydrocarbure domine dans la formule. Aussi cette chlorophylle insoluble dans l'eau se dissout dans le sulfure de carbone et le pentane en toutes proportions ; pyrogénée, elle donne en abondance une huile non saturée formant un savon. Le sulfure de carbone l'enlève seul aux feuilles sèches.

La chlorophylle-2 n'est pas enlevée aux feuilles par le sulfure de carbone qui les laisse colorées ; il faut employer l'alcool. Cette matière est déjà moins grasse ; l'élément hydrocarbure y est moins influent. L'oxygène et le carbone sont ici dans le rapport de 2 à 15, mais l'azote intervient dans une proportion cinq fois plus grande.

La pyrogénation *ne rend plus, à beaucoup près, autant d'acides gras*; une partie de l'oxygène est liée au carbone comme dans les sucres. Cette chlorophylle tend vers les sucres et vers les albumines, vers les états solubles dans l'eau par lesquels les fragments chlorophylliens se déverseront dans le protoplasma, ou peuvent être digérés par lui.

Chlorophylle-3. — L'oxygène et le carbone ne sont plus que dans le rapport de 2 à 9, sans compter la proportion très forte d'azote.

Là est le secret de la continuité des états dans les cellules. Les espèces chimiques passent insensiblement de l'état de corps gras insolubles à celui de matériaux compatibles avec l'état de matériaux solubles dans la sève aqueuse et le suc des cellules.

Il convient de mettre ceci en tableau comparatif afin de faire ressortir les relations entre le carbure simple, les éléments gras insolubles dans les sucs cellulaires et les chlorophylles solubles dans l'eau. On conçoit ainsi la *continuité des états*, la formation des éléments gras et leur aboutissant dans les formules solubles dans l'eau. Les formules sont rendues comparables en les calculant à la même grandeur moléculaire.

	C	H	O	Az
Carottène.....	260	380	0	0
Cire des feuilles...	260	220	10	0
Aspidiophylle-1 ...	208	347	32	1
Aspidiophylle-2 ...	240	320	42	10
Aspidiophylle-3 ...	216	346	48	20

Ainsi croît l'oxygène, ainsi l'azote, et dans la vie

la continuité se fait entre les corps gras issus de l'hérédité et maintenant la forme des cellules et les relations exigées avec l'eau sans laquelle il n'est pas de vie.

I. **Chimie de la synthèse végétale.** — Un grand doute, à mon sens, a été jeté sur la synthèse végétale par les travaux biochimiques. Sans l'azote, on ne conçoit plus de protoplasma ni de vie. Or, Berthelot a montré que dans les dessous obscurs de la terre arable la fixation de l'azote se faisait par l'intermédiaire de microbes. Ce sont là des cellules protoplasmiques incolores. En 1890, Winogradof[1] a cultivé des espèces incolores qui, sans chlorophylle, ont fixé l'azote et le carbone, c'est-à-dire mis en marche le cycle de la vie. En outre, si la prospérité des légumineuses dépend de leur vie aérienne chimique par CO^2 et optique par les bandes d'absorption du vert, cette vie aérienne dans sa vigueur est subordonnée à la vie souterraine par suite du travail fixateur d'azote, des nodosités microbiennes de Hellriegel et Willfahrt. Enfin, si l'on arrive à faire absorber du glucose à une cellule, elle peut rester *verte dans l'obscurité*[1]. Les chlorophylles ne serviraient-elles donc qu'à transformer les glucoses en d'autres formules? Cela resterait quand même de première importance[2].

1. *Annales de l'Institut Pasteur*, 1890.
2. B. Bouilhac, *Comptes rendus*, novembre 1897.

En présence du phénomène optochimique de la fixation de l'acide carbonique et du dégagement d'oxygène, diverses théories ont été créées pour l'expliquer. La plus importante est celle due à Boussingault, Berthelot et Kekulé; il y a bien chance pour que ces esprits éminents aient vu une part de vérité. L'énergie lumineuse décomposerait l'anhydride carbonique et l'eau en donnant de l'aldéhyde formique, plus de l'oxygène :

$$(1) \qquad CO^2 + H^2O = COH^2 + O^2.$$

Dans l'état de nos connaissances, il y a tout lieu de croire que les choses ne peuvent se passer ainsi que dans une très faible mesure.

C'est sous le nom de *théorie de Baeyer* qu'on connaît la théorie de synthèse végétale formique ci-dessus, car il admet que l'aldéhyde en question se polymérise pour former du glucose, puis de l'amidon :

$$(2) \qquad \underbrace{(HCOH)^6}_{\text{Formol.}} = \underbrace{C^6H^{12}O^6}_{\text{Glucose.}},$$

$$(3) \qquad n\left[C^6H^{12}O^6 - H^2O = \underbrace{(C^6H^{10}O^5)^n}_{\text{Amidon.}}\right].$$

L'ensemble de ces trois équations a paru encore plus imposant, quand on a constaté chimiquement que l'aldéhyde formique se polymériserait en effet pour former un saccharoïde fermentescible (Grimaux) et que Fischer, à partir d'aldéhydes, est

arrivé à la pleine synthèse de sucres rotatoires identiques à ceux de la nature.

Cependant la vérité chimique de tous ces faits n'implique en aucune façon la connaissance des voies et moyens de synthèse *dans la cellule protoplasmique*. Les hydrates de carbone existent assurément aux premiers stades de la vie actuelle et se transforment. Ce qu'il faut savoir, ce sont les premières passes d'armes entre l'énergie et la matière. Examinons l'équation (1) fondamentale dans ce système. On voit à simple inspection que pour fixer C^1 une molécule CO^2 (2 vol.) doit dégager une molécule O^2 (2 vol.).

L'acte de synthèse dégagé de la respiration exige donc volumes égaux. On dira encore, nous le répétons, que le rapport des gaz émis et absorbés est égal à l'unité $\frac{O^2}{CO^2}=1$; mais nous avons vu précédemment que cela ne se réalisait que fort approximativement (Saussure, Moissan...).

Plus récemment, Bonnier et Mangin[1] contestent que, la respiration mise à part, le quotient $\frac{O^2}{CO^2}$ soit 1; il atteint 1,25 et même 1,30, quantités qui ne sont pas de l'ordre des erreurs d'expérience et montrent que la théorie n'est même pas approchée dans son application aux cellules. Le rap-

1. Recherches sur l'action chlorophyllienne séparée de la respiration (*Ann. sc. nat.*, [7], t. III, 1886).

port 1,25 signifie que pour 1 vol. d'oxygène dégagé il n'y a que 0 ,8 d'acide carbonique absorbé. Le phénomène étant permanent, d'où vient la différence $0^{vol},2$, le $\frac{1}{5}$ en plus d'oxygène dégagé ?

Assurément de la décomposition simultanée de l'eau qui n'est pas spécifiée dans les équations. La théorie est insuffisante parce qu'elle ne s'occupe que des hydrates de carbone.

$$\underbrace{C.H^2O}_{\text{Aldéhyde formique.}} \rightarrow \underbrace{C^6 6\,H^2O}_{\text{Glucoses.}} \rightarrow \underbrace{(C^6)^n(5\,H^2O)^*}_{\text{Amidon.}}$$

Tout, dans la nature, serait sucre ou dérivé des sucres. Si la nature a le pouvoir de briser CO^2 et d'en chasser O^2 pour arriver à un hydrate de carbone, l'équation (1) ne dit pas qu'elle ne puisse faire de même sur H^2O tout en le mettant moins en évidence.

Si l'eau fournit jusqu'à 20 p. 100 de l'oxygène dégagé, il correspond à cela de l'hydrogène qu'on ne voit jamais *sortir à l'état libre*. Chimiquement, voici son usage, à mon sens. Soient une portion d'hydrate de carbone et, en regard, cet hydrogène libéré corrélativement à O^2 :

$$-CH\boxed{\begin{matrix}O\\H^2\end{matrix}}H-CH\boxed{\begin{matrix}O\\H^2\end{matrix}}H-=2\,H^2O+\underbrace{-CH^2-CH^2-}_{\text{Élément de chaîne grasse.}}$$

Ainsi, à supposer que les hydrates de carbone

soient les seules matières synthétisées à intervenir, on concevrait la formation de ces longues chaînes grasses $CH^2 — CH^2 — CH^2 — CH^2$... qui existent dans les êtres, et avec elles des graisses végétales et animales.

La filiation chimique de ces matières peut nous paraître correcte. Mais, dans le cas simple de l'équation de Baeyer, une difficulté biologique se présente : c'est qu'on fait jouer un rôle capital à une matière, l'aldéhyde formique, dont on ne peut démontrer la formation, qui certainement n'est pas visiblement, et encore moins *largement*, présente dans les plantes, et de plus est un poison pour les cellules. Ce n'est qu'à une substance *toujours* présente et inoffensive qu'on peut attribuer avec le moins d'erreur la synthèse primitive, surtout si elle se trouve là aux premières heures de la vie verte. On ne peut soutenir comme argument sérieux que les plantes absorbent du saccharose (Bœhm) ni de la glycérine, du glycol, de l'oxyméthylsulfite de sodium de Bokorny[1] :

$$CH^2 \begin{cases} OH \\ SO^2Na. \end{cases}$$

Ce dernier est un produit chimique de démonstration factice ; il peut, comme les autres corps, nourrir pendant quelque temps, mais n'est pas un

1. Ueber sparkebildung am Formaldehyd (*Deutsche botan. Gesellsch.*, 1891).

produit courant de la vie. Nous pouvons boire de l'alcool, mais c'est la fécule, l'albumine et la graisse qui nous nourrissent.

A titre de document soumis à la discussion, Crato[1] admet que l'acide carbonique se trouve dans la feuille en dissolution d'acide normal $C(OH)^4$. Cet acide se polymérise :

$$6[C(OH)^4] = C^6H^6(OH)^6 + 6O^2 + 6H^2O.$$

Dans ces pures réflexions on passe par la série aromatique pour arriver aux sucres. La lumière, en vertu de son pouvoir, d'ailleurs inconnu de tous, isomériserait l'hexahydrohexaphénol en glucose :

$$\underbrace{C^6H^6(OH)^6}_{\text{Hexahydrohexaphénol.}} = \underbrace{C^6H^{12}O^6}_{\text{Glucose.}}.$$

Et nous revenons ainsi à la théorie de Baeyer après un détour par une voie encore moins connue. Au lieu de faire de suite un sucre, on fait d'abord une inosite sans motif.

Bach[2], en 1893, aurait obtenu par la lumière en présence des sels d'uranium une réduction de l'acide carbonique. Sur ce fait, décrit dans un mémoire bien peu détaillé, s'édifie encore une théorie qui tend à faire entrer l'aldéhyde formique

1. Gedunken über die Assimilation (*Botan. Gesellsch.*, t. X, 1892).
2. *Comptes rendus*, 1893.

et les glucoses dans la synthèse. En dernière analyse, on revient à la théorie de Baeyer.

Après un travail de plusieurs années sur les chlorophylles, je me suis fait sur la synthèse organique une manière de penser que je ne crains pas de dire, et si je la voyais critiquer avec succès je n'en concevrais aucun dépit, car cela apporterait peut-être quelque expérience nouvelle dans nos hypothèses trop anciennes.

II. **Optochimie des lacunes.** — Les principes qu'on rencontre dans les végétaux ont souvent ce que les chimistes nomment des lacunes (=) ou doubles liaisons, et aucun végétal n'est exempt de ces lacunes. On sait en chimie que ces lacunes doubles (=) ou triples (≡) sont des points singuliers pour l'accumulation d'énergie, la réfraction, la facile rupture, la facilité de fixer de l'eau, etc.

Un corps à lacune peut s'oxyder et s'hydrater en donnant un glycol (Meyer[1]) :

$$-CH=CH-+O+H^2O=-CHOH-CHOH-$$

Inversement, une perte d'eau, une déshydratation pour certains alcools crée la double liaison. Les actions chimiques permettent sans hésitation de découvrir une lacune dans une molécule. Je dis en outre qu'il y a là un point de facile rupture.

1. *Action du permanganate à 1 p. 100 sur les doubles liaisons.*

En effet, l'huile de ricin dépourvue d'annexes et d'impuretés se représente par :

$$CO^2H - (CH^2)^5 - CH = CH - (CH^2)^8 - CH^3.$$

Et elle est loin d'être des plus compliquée parmi les productions naturelles. Chauffée ou soumise aux réactifs, elle se casse toujours au double trait. Il y a donc là un point d'élection pour les actions de l'énergie et de la matière. Ne peut-on pas *voir* ces points ? Ils ont déjà une relation connue avec l'optique, ils entrent dans le calcul de l'indice de réfraction moléculaire R par la formule :

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{d}{M}$$

(n = indice de réfraction, d = densité, M = poids moléculaire), et par la mesure de n on peut compter le nombre des lacunes, chaque corps simple ayant son indice fixe n ; un excédent de réfraction moléculaire correspond, selon sa grandeur, à un certain nombre de (=).

C'est là une visibilité médiate pour nos sens. Mais la constatation d'un lieu d'activité *simultanément* optique et chimique est certaine.

A défaut de mieux, nous pouvons renverser la proposition et dire qu'à un lieu d'activité simultanément optique et chimique peuvent correspondre sur les sens diverses manifestations.

Les bandes d'absorption spectrale sont en dehors de toute hypothèse des lieux d'activité optochi-

mique. Je pense en outre que ce sont des lacunes qui, par suite de dispositions moléculaires spéciales, n'agissent pas seulement sur l'indice de réfraction, mais sur le spectre d'absorption visible et invisible. Nous voyons ainsi la porte par laquelle entrent, en un tourbillon rapide, à la fois l'énergie et la matière dans la molécule. Il faudra nécessairement une expérimentation serrée pour démontrer que les bandes correspondent de quelque manière à ce que les chimistes nomment des *lacunes*. Mais il me semble que la question devait être posée. Le fait que les molécules de vert chlorophyllien aient des bandes absorbant l'énergie lumineuse est démontré. Il n'y a pas là d'hypothèse. Mais pourquoi ces bandes ne seraient-elles capables de travailler qu'avec l'énergie lumineuse? Lacunaires ou non, recevant toutefois la matière, quelle loi leur empêcherait de s'adapter à d'autres énergies que la lumière visible à l'œil? Je répète à ce propos que les matières colorées à bandes des organismes, les matières qui, comme le sang et la bile, agissent sans cesse dans les profondeurs obscures, transforment leur substance avec les énergies qu'elles trouvent à leur portée, notamment la chaleur des réactions internes et le magnétisme du globe. Autrement on ne comprend pas la présence de colorants à spectres discontinus dans les organes obscurs de la plupart des êtres.

Je crois donc que la bande est un phénomène de lacune rendu visible, qu'elle est, dans les molécules biologiques, une porte d'entrée, une bouche de nutrition où, sous l'action d'énergies diverses, se mâchent des matières également diverses.

III. **Action hérédochimique.** — Tous les êtres répètent leurs formes par la transmission de germes destinés à transmettre les consignes de l'espèce. En zoologie et en botanique, cela passe à l'état d'axiome. Dès qu'il s'agit, pour les chimistes, d'expliquer la synthèse chimique, il semble qu'aucune de ces pensées biologiques fondamentales ne les ait frappés. Les raisonnements ne sont plus que des possibilités chimiques sur le papier et au mieux *in vitro*.

Comme nous manquons tous, et totalement, de savoir précis sur la synthèse végétale, une hypothèse n'est pas plus téméraire qu'une autre. Voici celle qui me sert provisoirement pour travailler.

A l'origine de tout raisonnement sur la synthèse végétale se place nécessairement l'embryon. Si celui-ci, même invisible à l'œil, porte en lui la loi du développement des formes, il porte aussi la loi qui régira les transformations chimiques d'accroissement, de réserve et de régression. Ici je constate un fait : l'embryon est un corps solide, insoluble ; il se segmentera et donnera aussi des colonies de cellules où son protoplasma agrandi à l'infini, incolore ou verdi au jour, restera insoluble dans les

sucs. Alors la synthèse ne débute pas par des aldéhydes ou des glucoses très solubles. Elle ne part pas de composés chimiques simples qui compliquent la nature vivante selon leur loi, mais d'une *unité biologique*, l'embryon, qui, dans la suite des temps, a choisi les réactions physico-chimiques possibles qui lui convenaient le mieux.

Les diverses molécules protoplasmiques de l'embryon, en germant, s'imprègnent d'eau et d'acide carbonique, et la nécessité d'une *température optima* n'est pas exclue. Plus tard, la nécessité d'une *lumière optima* sera nécessaire aussi, quand la cellule aura un protoplasma vert en certains points. Mais, à partir de l'unité biologique indiscutable, le germe, les réactions chimiques débutent dans les milieux gras protéiques minéralisés et en tout cas insolubles qu'il apporte comme une parcelle de la vie passée. Le germe est une arche de Noë fort complexe, et les éléments qui s'y trouvent enfermés suivent leurs errements dès que leur nourriture propre est accessible.

Les actions chimiques de synthèse, imposées dès l'origine par le germe, commencent dans la complication des choses vivantes, au lieu d'être simples. C'est un acte de maturité pour les cellules d'accumuler de l'amidon relativement simple, et un acte de mort de s'emplir de graisses ou de sucres. La dégénérescence des cellules ne conduit-elle pas, chez les animaux, à des dérivés puriques, à des

amyloïdes et autres matériaux simples de sclérose?

Ces vues d'ordre chimique s'appuient sur des observations biologiques. Sachs[1], puis Belzung[2] en 1895 ont constaté que le grain d'amidon naissait du protoplasma à titre de formation première. Lorsque se déclare un embryon dans une plante verte en pleine activité, la matière verte est diffusée contre les mailles du réseau protoplasmique. Ces recherches d'embryogénie sont fort intéressantes. Elles ont été suivies par Belzung depuis l'origine du germe jusqu'à la régression cellulaire. Peu à peu les matières se dissolvent et migrent, les grains d'amidon qui occupaient des vacuoles disparaissent sous l'influence de ferments; ils semblent se saccharifier. Leur matière et celle du suc cellulaire forment sur place un chromophore protéique qui verdira et sécrétera à son tour cet amidon, aliment mobile, tantôt potentiel insoluble, tantôt actuel soluble, sous l'influence d'une trace de chromogène.

Dans l'ordre de leur succession embryologique, les corps chlorophylliens viennent après l'amidon. Cela n'est pas en contradiction avec l'amylographie de Timiriazef, car, dans la feuille en vie, toujours assez de transformations se font dans la masse des cellules pour que, de la matière protoplasmique verte ou non, naissent au soleil des

1. *Traité de botanique.*
2. Belzung, *loc. cit.*, p. 55.

grains d'amidon pouvant être destinés à accroître l'être entier et le nombre des corps chlorophylliens en particulier. Dans la théorie que je conçois commençant par des corps élevés insolubles, CO^2, H^2O, AzO^3K, Si, PO^4K^3, SO^4, Ca, Cl, S, Mn, Cu viennent se plaquer sur les divers éléments protoplasmiques et en continuer chimiquement le type. Tous ces éléments solubles se déposent comme ceux d'une fontaine incrustante, ou mieux comme des ions divers qui viennent accroître un cristal. Mais pour l'accroissement des matériaux biologiques, selon le type commandé par l'espèce, nous sommes renseignés aussi mal que possible. La lumière assure cette plastification du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote selon bien des lois de développement, mais nul ne saurait préciser exactement comment. On ne peut reprocher à ces vues sans prétention d'être moins simples et plus incompréhensibles que celles de Baeyer. Une théorie, par ce fait qu'elle est simple et compréhensible, est certainement très éloignée de la nature qui, précisément, n'est ni simple ni compréhensible.

Ce ne sont là, je le répète, que des idées provisoires destinées à faire voir et travailler les questions sous un autre jour.

En partant de l'idée d'une unité biologique imposant ses règles chimiques, comment concevoir le début des formations? Quelles sont les matières complexes primitives et quel est leur mode de

simplification et de solubilisation quand elles avancent vers leur but final ?

IV. ***Accroissement des protéides.*** — Sans chlorophylle, des protéides se synthétisent par fixation directe d'éléments (Winogradof) ou parasitisme immédiat (orobanches) ou plus ou moins médiat et approché de la synthèse directe (algues incolores, cryptogames divers). Ces accroissements rapides ne paraissent pas définitivement connus. Dans tous les faits de vie, c'est le protoplasma, ce sont donc les protoplasmides qui paraissent au premier plan.

Dans les feuilles, principalement avec le concours des grains verts dès qu'ils sont colorés, $CO^2 + H^2O + Az$... forment d'abord des protéides insolubles, mais prêts à se mobiliser sous l'action de n'importe quelle action convenant à l'espèce (énergie physique, ferments, traces de sels, ions, etc.).

Il faut bien se répéter que, dans la théorie de Baeyer, on est en pleine hypothèse simpliste pour aller très arbitrairement du simple chimique au complexe chimique sans beaucoup s'arrêter au côté biologique qui encourage peu notre esprit à ses difficultés. Cependant c'est pour la biologie qu'il s'agit de penser. Pour être complexe, notre hypothèse ne se montre pas inférieure. Le simplisme n'est nullement une qualité.

Simplisme pour simplisme, on ne se place pas plus loin de la vérité en faisant des formules chimiques représentant l'incorporation *directe* de

$CO^2 + H^2O + Az$... aux protoplasmides, aux chlorophylles, etc. Ces corps sont *très désaturés*, *donc aptes à prendre quelque chose*. C'est un fait aisé à constater par voie d'analyses, d'indices de réfraction dans certains cas, de bandes dans d'autres.

L'expression d'une incorporation directe sans aldéhyde formique est facile à écrire et ne présente ni *plus* ni *moins* d'invraisemblance que les équations qu'on a l'habitude de répéter.

V. **Fixation des fonctions et lacunes.** — Soit une de ces molécules désaturées à très nombreux groupes protéiques, chlorophylliens, carotiques ou autres. Prenons-en un fragment pouvant toujours se ramener à

(1) $$—CH=CH—$$

L'anhydride carbonique CO^2 et l'eau H^2O agissent comme acide carbonique :

$$OH—CO—OH.$$

Celui-ci, en présence de l'élément de formule (1), devient un de ces acides-alcools si fréquents dans la nature :

(2) $$\begin{array}{ccc} — & CH & — & CH & — \\ & | & & | & \\ & HO & & O=C(OH) & \end{array}$$

Cette incorporation se présente, au point de vue chimique, très naturellement, et, la molécule organoïde étant très riche en lacunes de désatura-

tion (=), son équilibre n'est pas fortement modifié, son degré de désaturation reste à peu près semblable; ce n'est qu'après, dans ces chaînes très longues, indéfiniment longues et prêtes à se couper, que se forme le mouvement chimique de la vie. Il y a donc des lacunes (=). On sait qu'une lacune est un point d'endothermie prêt à fixer Br^2, SO^4H^2 et même de l'acide sulfureux SO^3H^2, comme M. P. Lambert et moi l'avons démontré à propos du cyclopentadiène. Ces corps se plastifient parce que, là où il y avait eu une soustraction de matière, l'énergie de combinaison s'était accrue, et cette addition remet les choses en place.

La plastification est une addition qui efface les effets d'une soustraction; c'est un rétablissement de l'équilibre. Il se rétablit sans cesse par l'apport d'acide carbonique lorsque l'arbitraire de l'énergie solaire a chassé O^2.

Il se peut qu'on n'ait pas établi la fixation de l'acide carbonique HO—CO—OH et de l'eau libre sur les lacunes; il n'y a qu'à regretter qu'on n'ait pas étudié une question aussi importante. En tout cas, les plastifications que je viens de rappeler ne sont pas uniques, sans doute, au point que nous ayons épuisé la science dans le monde. Alors l'acide carbonique et l'eau peuvent et doivent être assimilés au brome et à l'acide sulfureux se plastifiant sur des lacunes.

Après quelques actes semblables, la molécule

se coupera par une sorte de scissiparité pour accroître la masse de matière vivante qui continuera à travailler de même, rentrer dans le même cycle et représenter les mêmes points (=) par des réactions régressives où OH—CO—OH se dégage sous les rayons de l'énergie solaire.

L'incorporation ne cause pas de surprise, chimiquement parlant. Cependant, comment la formule (1), qui a fixé 2 vol. CO^2, plus de l'eau, va-t-elle rendre 2 vol. O^2? Il s'agit ici de l'effet de la lumière que personne ne peut exprimer indubitablement, mais qui est un fait. Le mécanisme chimique dans la formule (1) reste en dehors de nos connaissances au même degré que dans les formules de Baeyer. On résout aussi facilement en arrivant à une fonction aldéhydique en mouvement sans passer par l'aldéhyde formique, et (1) devient

(3)
$$\begin{array}{c} \text{——}CH-CH^2\text{——} \\ | \\ COH \end{array}$$

Il s'est fixé COH + H et dégagé O^2 à partir de HO—CO—OH. La molécule a gagné en hydrate de carbone C + H^2O sans aldéhyde formique, poison des cellules.

L'acide carbonique peut donner encore un autre type de plastification et il peut les donner tous.

Mais il ne faut pas écrire des formules aboutis-

sant à des carbures, des aldéhydes, des acides-alcools, comme je l'ai fait simplement pour écrire ce que l'on veut correctement. Il faut revenir au fond biologique des choses. Dans la nature, la *masse* squelettique des arbres, les feuilles et leurs principes de réserve sont des amyloïdes ; ils peuvent régresser pour synthétiser après coup des formules lacunaires ou cycliques. Peu nous importe ; les formules secondaires compliquées nous intéressent en laboratoire, mais Baeyer et Fischer ont pressenti que toute la *masse* de la vie végétale dans le monde était amyloïde. Je conçois seulement autrement que ces savants la plastification quaternaire primitive verte ou non, et un autre système de formules m'apparaît faisant le travail continu de cette synthèse amyloïde qui, par sa masse, prime tout et fait, je le répète, cette légère peinture verte du globe. Après quelques jeux de synthèse écrite, il faut donc s'appesantir, non sur des expériences qui nous manquent, mais sur ces équations de condition qui, dans le tourbillon optochimique, dans la lacune — ce stomate chimique, — laissent pénétrer la matière et l'énergie pour y créer des équilibres nouveaux sans transgresser les lois fondamentales de l'univers.

Quelle est donc une des méthodes possibles et continues de plastification des amyloïdes ? Cette étude mérite une attention plus grande que les autres formules dont je me suis occupé.

Partons toujours de l'élément de formule lacunaire le plus simple :

(1) $$—\overset{H}{C}\overset{\alpha}{=}\overset{H}{C}—$$

et de l'acide carbonique dissous agissant sur la lacune comme ferait Br^2, SO^3H^2, etc. Cet acide carbonique sera donc :

(2) $$HO—CO—OH.$$

En combinant (1) et (2), il vient

(3) $$—\overset{H}{C}\overset{\alpha'}{-}\overset{H}{C}—CO\ OH$$
$$\quad\ \ |\qquad\ \ \downarrow\beta$$
$$\quad\ \ OH$$

En (3) α' est devenu une liaison simple remplaçant α de la formule (1) parce que les radicaux — *OH* et — *CO OH* ont saturé la lacune. L'action solaire chasse O^2 en un temps infiniment petit, celui des mutations de formules. La durée de désaturation représentée par la flèche en β est négligeable. Ce départ de O^2 n'est pas une hypothèse, mais un fait expérimental; dès qu'il s'est effectué, la formule (3), pendant un élément de temps, devient

(4) $$—\overset{H}{C}—\overset{H}{C}=\overset{H}{C}—$$
$$\quad\ \ |$$
$$\quad\ \ OH$$

Alors la matière s'est plastifiée de $[C+H^2O]$, comme le veut la loi des amyloïdes. Il ne s'est

pas formé de formol stable toxique pour le protoplasma qu'il coagule. Le temps de mutation exigé pour la transformation des formules est respecté. Le fait nouveau, outre l'accroissement, est le glissement de la lacune d'un degré. Nous retrouvons donc l'élément de formule (1) pour continuer le cycle, et, en combinant (2) à (4), il vient

(5) $$\text{——}\ \overset{H}{C}\text{—}\overset{H}{C}\text{—}\overset{H}{C}\text{—}CO\ OH$$
$$OH\ OH\ \downarrow$$

qui perd O^2 et nous remet dans la position

(6) $$\text{——}\ \overset{H}{C}\text{—}\overset{H}{C}\text{—}\overset{H}{C}\text{—}\overset{H}{C}$$
$$OH\ OH\ \downarrow\ \downarrow$$

dont les flèches vont encore être saturées par CO^3H^2, ce qui donne

(7) $$\text{——}\ \overset{H}{C}\text{—}\overset{H}{C}\text{—}\overset{H}{C}\text{—}\overset{H}{C}\text{—}CO\ OH$$
$$OH\ OH\ OH\ \downarrow$$

Au soleil, O^2 se dégage; le même processus se poursuit et la chaîne s'allonge :

(8) $$\overset{H}{C}\text{—}\overset{H}{C}\text{—}\overset{H}{C}\text{—}\overset{H}{C}\text{—}\overset{H}{C}\rightarrow\ldots\ldots$$
$$OH\ OH\ OH\ OH\ \downarrow$$

Nous concevons ainsi l'accroissement indéfini des chaînes amyloïdes, la plastification par n fois $[C+H^2O]$, l'accroissement rapide des plantes en fonction du temps sans que le poison formolique des cellules soit en jeu. Et, je continue à le penser,

des sections pourront se faire dans ces enchaînements pour former les sucres que nous connaissons, les cycles, les alcaloïdes, les corps lacunaires, tout ce que la plante sent nécessaire pour sa défense et le travail incessant de ses migrations des feuilles aux magasins amylacés des racines.

La conception chimique ordinaire suppose la combinaison de deux corps réels avec élimination d'un troisième. D'abord les deux corps réels, tels que nous les avons vus, ne sont peut-être plus les mêmes au moment où ils s'engagent, et l'acte de la combinaison dont nous ne savons pas les détails intimes exige en tout cas du temps. C'est ce temps qui figure dans les équations d'équilibre chimique que nous respectons ici, car aucune mutation matérielle ne se fait sans lui. Nos lacunes chimiques statiques sont absurdes, comme l'étaient jadis, avant Van der Waals, les molécules mathématiques sans masse.

On s'est beaucoup appesanti, depuis Baeyer, sur la synthèse organique en la bornant à des mécanismes de formation d'hydrates de carbone. Ce sont eux que je reprends aujourd'hui par d'autres moyens.

Les amyloïdes, les glucoses, saccharoses, amidons, bois,... forment assurément la masse prépondérante des matières vivantes, comme le prouvent les quantités énormes de bois, de graines et de fourrages que la terre produit.

Cependant il ne semble pas douteux que ce ne soient, à chaque jour de chaque printemps, les jeunes cellules protoplasmiques qui aient fait ce travail. Ce sont ces petites machines à grand rendement dont la construction chimique mériterait le plus d'être étudiée. On ne sait au juste comment l'azote — jusqu'à 16 p. 100 dans un protéide sec — peut y entrer. On ne dispose pas ici du phénomène important et mesurable de la substitution de O^2 à CO^2. Dès lors, malgré les formules azotées possibles à écrire, il convient de s'abstenir de ces conjectures par trop dépourvues de base. Le danger de ces formules écrites trop souvent répétées gît dans leur apparence de vérité démontrée. Les jeunes chercheurs n'osent pas toujours en faire la critique et, pour un symbole, renoncent à tout effort utile pour voir dans la nature autre chose que l'image apprise.

Il ne découle pas de là qu'en science on fasse mal d'émettre des opinions sous forme simple. Assurément les amyloïdes (bois, herbes) ont dans le monde la prépondérance de masse. Cela ne veut pas dire qu'ils soient l'essence de la vie et que l'attention chimique doive se porter de préférence sur leur étude matérielle. Ce sont les amyloïdes et la bière qu'on voit le plus dans une brasserie, mais ce sont les levures, assez effacées, qui travaillent.

Aux végétaux, pour continuer la tradition de vie,

il faut un squelette amylacé robuste et des surfaces foliacées ou herbacées; de là vient la masse des amyloïdes dont j'ai esquissé la théorie de formation.

Dans les îles de corail, le banc de calcaire s'accroît toujours et s'élève au-dessus de la mer ; on ne voit que lui, mais c'est le protoplasma qui travaille sans repos. De même les amyloïdes nous impressionnent, mais ils sont postérieurs à l'embryon, à la vie. Le grain chlorophyllien fixe $CO^2 + H^2O$ sur ses chlorophylles. Celles-ci pondent sans cesse des corps formant une sorte de gamme de solubilité depuis les huiles jusqu'aux glucoses. Les amyloïdes ne sont en fait que des glucoses polymérisées, insolubles.

Husemann et Marmé ont découvert le carottène ou matière colorante jaune des carottes ; ils en faisaient un corps oxygéné. Après qu'on l'eut pris pour un carbure, Arnaud a démontré qu'il en était bien ainsi, et en outre que toutes les feuilles vertes en contenaient en abondance. Les considérations spectrales que j'ai développées me portent à regarder cette matière comme insuffisamment étudiée au point de vue biochimique. Elle possède, je crois, une influence très grande dans les actions de vie et la détient dès les premiers temps.

Le carottène est un carbure, non saturé, excessivement colorant et, d'après mes observations, encore visible en solution dans le sulfure de

carbone au $\frac{1}{10000000}$ et parfaitement insoluble dans l'eau et les sucs. Comment se fait-il qu'il circule dans les végétaux et aille se mettre en réserve, se storer en quelque sorte dans des racines très aqueuses, comme la carotte, et y rester des mois dans l'obscurité ? Il ne me paraît pouvoir migrer qu'à la suite d'hydratations transitoires.

Le carottène, si répandu dans les feuilles et même les racines, nous donne une idée de l'état de réduction. Et on sait que la réduction est de l'énergie potentielle, du travail accumulé.

Si l'on se rappelle que cette matière se détruit au moindre contact de l'air, à ce point qu'on en trouve rarement dans les préparations de chlorophylle, il ne faut pas oublier que « la chlorophylle » plus jaune, la xanthophylle des auteurs, est un mélange, une chlorophylle donnée où l'on peut caractériser le carottène. Le plus souvent, dans les manipulations chimiques, ce carbure est perdu, et ce sont ou bien des chlorophylles à spectre bleu éteint et par suite jaunâtres d'elles-mêmes, ou des chlorophylles salies d'autres principes jaunes, même cristallisés et plus stables, qu'on remarque. J'ai fait une expérience directe pour constater l'effet réducteur du carottène. Du carottène cristallisé qui m'avait, il y a quelques années, été donné par Arnaud, a été phorphyrisé avec un peu d'alcool qui le dissout à peine, et mis dans un tube

avec une solution ammonio-potassique d'argent. Ce tube est placé dans un bain-marie froid et porté à l'ébullition. Dans ces conditions, le tube se trouve argenté comme s'il s'agissait d'une aldéhyde. Mais les lacunes (=) suffisent à produire cet effet.

Le carottène, abondant dans la plupart des feuilles, est en rapport avec l'état de prospérité des plantes (Arnaud et G. Ville). D'après les comparaisons que j'ai pu faire, il y a parfois autant de carottène que de chlorophylles dans les feuilles.

Pouvons-nous dire qu'il faut négliger ce carbure parce qu'il est *rare* dans nos laboratoires ?

Partout où l'expérience n'existe pas, il est bon de la solliciter, non par des théories affirmatives, nous sommes trop loin de là, mais par les impressions que reçoit chacun de son contact avec les faits.

Le carottène est trop abondant pour être un accessoire de la synthèse végétale. Dans le milieu insoluble de cette synthèse, il est réducteur optochimique à bandes absorbantes et formant œil de chat (page 35, fig. 9). Carbure fortement lacuné, il peut *s'habiller* d'hydrogène pour former ces paraffines très stables ou ces cires peu oxygénées qui sont le vernis imperméable des feuilles ; il peut encore s'annexer de l'eau, des fonctions OH, et former des amyloïdes. Baeyer a déjà réalisé des

molécules polyacétyléniques contenant en une de leurs régions

(1) —— C≡C—C≡C—

Le fait a pu surprendre, puis on s'y est habitué. Rien en principe ne s'oppose à ce que le carottène ou les chlorophylles contiennent une suite carbonée un peu plus longue, faite pendant la synthèse optochimique. Là où la molécule possède sa bande, l'expérience montre que O^2 s'en va et C s'incorpore. Si nous allongeons la chaîne de Baeyer (1) seulement d'une maille, nous arrivons au module des sucres en C^6 (2) :

(2) —— C≡C—C≡C—C≡CH ——

et ce qui est une coïncidence bien curieuse à mes yeux, c'est que, si les sucres dérivent de là par hydratation, les probabilités en feront des stéréo-isomères optiques disposés, selon les espèces, dans un des ordres symétriques de E. Fischer. Par exemple il viendra

```
      OH  H  OH OH  H  OH
——C—C—C—C—C—C—H
      H  OH  H  H  OH  H
```

Bien peu d'azote fixé de même en quelque point du carottène primitif (de 1 p. 100 à 4 p. 100, teneur des chlorophylles) en fera une chlorophylle. Le carottène, carbure rouge insoluble, optochimique à bandes sélectives, peut être considéré comme

un des types générateurs des chlorophylles par addition d'azote chromogène et d'oxygène, plus facilement que comme un dérivé de ces dernières.

Il y a à cela des raisons qui ne sont pas tout à fait de sentiment. A l'origine, CO^2 vient plastifier les germes primitifs de diverses façons et les accroître selon la règle de l'espèce. Mais le carottène, étant toujours présent, fut dès le début une des règles générales des espèces. Or nous savons qu'il est un amas moléculaire où *beaucoup* du carbone, venant de la rupture rapide de CO^2 dans le tourbillon optochimique, s'est uni avec *peu* d'hydrogène né dans les mêmes conditions. Le carottène est très désaturé et la chimie nous apprend que ces corps désaturés, endothermiques, faits avec le secours d'une énergie étrangère, selon les expressions de M. Berthelot, sont des réservoirs d'énergie ; ils peuvent attirer d'autres atomes. Le carottène présent tend sans cesse vers un équilibre stable et cherche plutôt à perdre sa surcharge d'énergie ; sa qualité d'explosif prise dans une œuvre d'énergie violente ($CO^2 = O^2 + C$), qu'à l'accroître. Il tend plutôt à devenir chlorophylle, puis graisse, puis sucre, que ces corps ne tendent à l'inverse. On conçoit une action génitrice au carottène parce qu'il n'y a pas une seule formule à laquelle soit exclusivement dévolue cette action.

Sans doute on peut dire que les amyloïdes,

les graisses, les tannins, etc., à peu près saturés peuvent demander au soleil, par les bandes chlorophylliennes, de l'énergie pour se désaturer, car la nature fait ce qu'elle veut. Mais on conçoit moins ces molécules, stabilisées en dehors des appels de nutrition, changer et surtout remonter à leur source. Reste à savoir si, précisément dans l'acte primitif embryonnaire protoplasmique, on constate en fait la désaturation profonde. L'expérience le prouve. Les protoplasmas, les jeunes feuilles sont riches en chlorophylles, en carottène, et, dans la vie, les dégénérescences graisseuses et amyloïdes sont le fait de la maturité des semences qui précède la mort.

Chaque espèce de molécule est chargée d'énergie remontée lors de sa formation et ne va plus, par la suite, qu'en semant son potentiel.

En admettant le processus de synthèse où les choses débutent en formant du glucose, il faut partir de l'intervention énergétique de la lumière ($CO^2 = O^2 + C$) avec $\pm 2H^2O = O^2 + 2H^2$ pour aboutir à un amyloïde. Le plus simple dont on s'occupe a la formule brute d'un hydrate de carbone :

$$C^6 + 6H^2O,$$

dont j'ai développé le mécanisme de formation dans les pages précédentes.

A premier examen, il a absorbé et peut rendre la chaleur de combustion de C^6. Mais il n'y a pas

que des amyloïdes, et il faudra qu'à chaque moment il se transforme par des cycles au moins aussi inconnus, en fait, que ceux dont j'ai parlé plus haut; on ne tiendra pas plus compte de Az, P, K, Mn, Na, S,... dans ces actions. Et il faudra faire de nouveaux et fréquents appels au *Deus ex machina* de l'énergie extérieure pour transformer le glucose en acide gras, — le caproïque.

Une profonde modification thermique ne se produira ainsi que pour atteindre la réduction en carbures saturés que j'ai trouvés dans les végétaux, en essences, en albumines, en alcaloïdes.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE PREMIER

SÉPARATION DES CHLOROPHYLLES ET CORPS ANNEXES. CLASSIFICATION ANALYTIQUE GÉNÉRALE

I. ***Méthode de travail***. — Quand on part de plantes vivantes, qu'on les sèche rapidement à l'obscurité dans le vide sur l'acide sulfurique, on n'aura sans doute à traiter que les produits *post mortem* des cellules, mais encore ceux-ci seront-ils aussi peu altérés que possible. C'est de telles préparations qu'a été extrait le carottène cristallisé. Il suffit de lessiver ces feuilles avec de l'éther de pétrole, qui enlève bien peu de chlorophylle à ces matières, pour avoir aussitôt, si l'air n'intervient pas, un très abondant dépôt de carottène cristallisé. Ce n'est que dans ces conditions qu'on voit l'abondance et le rôle important du carottène dans les feuilles. Que les phylloglaucines primitives soient seulement autant, ou même plus altérables, et il y a toute chance de n'en isoler que de bien incertaines.

Ne sachant pas la nature d'une phylloglaucine primitive, c'est-à-dire du complexe coloré agissant dans les cellules, ni à quel signe reconnaître de combien ses fragments de rupture moléculaires saisissables s'en éloignent, il m'a paru préférable d'éviter les complications et de viser à obtenir beaucoup de matière verte, afin de tenter de faire une séparation très sérieuse des molécules vertes que l'on possède, alors même qu'elles ne seraient qu'une trace un peu plus lointaine des états où elles ont vécu.

Pour un tel travail, il ne faut pas songer à prendre 3 ou 4 kilogrammes d'herbes fraîches. Cela ne représente que 300 ou 400 grammes au plus de matière sèche et à peine 30 ou 40 grammes d'extraits chlorophylliens très complexes.

Le plus souvent l'extraction a porté sur 10 kilogrammes au moins de plante séchée à 40° dans l'air. Cela représente environ 100 kilogrammes de végétal frais et rend 1 000 grammes d'extraits verts.

Les plantes proviennent de cultures *pures* ou de récoltes faites spécialement pour l'usage. Souvent ce sont des plantes obtenues dans le commerce de la droguerie, dites *mondées* et d'espèce pure, telles que *Datura stramonium*, *Aspidium filix fœmina*....

Après dessiccation, les feuilles sont pulvérisées à la main sur un tamis et les tiges ou pétioles

rejetés. C'est donc le parenchyme de la feuille, riche en corps chlorophylliens, qui domine dans les préparations.

Dix kilogrammes de matière sèche, légère, foliacée, occupent un cube considérable; il est impossible de se servir des allonges et des épuiseurs en usage dans les laboratoires. Pour ces études il a fallu employer un véritable appareil industriel régénérant son dissolvant. La figure ci-contre donne une première idée de l'extracteur.

La pièce principale est un cylindre aplati de façon que la chaleur puisse pénétrer jusqu'au milieu des masses de matière non conductrices imprégnées de dissolvant et chasser ce dernier. Ce tube plat reçoit 10 kilogrammes de plantes et 30 kilogrammes de sulfure de carbone par charge. Autour est soudée sur toute la hauteur une spire enveloppe en tube de plomb T que peut traverser une vapeur considérée comme source de chaleur. Tout le système est noyé dans un bain d'eau concentrique servant de régulateur de chaleur. Dans le tube extracteur fixe glisse à frottement libre un panier de même forme en tôle perforée. Ce panier reçoit les feuilles et laisse passer les dissolvants. Tout le système se ferme par une couronne elliptique de vis de pression qui maintiennent contre un cuir le couvercle noyé dans une gorge remplie de glycérine, le tout assurant

l'étanchéité. Le dissolvant venant d'un réservoir supérieur tombe sur les feuilles; on constate sa hauteur sur un niveau *n*. Après digestion à chaud ou à froid, un robinet *r* laisse tomber les extraits colorés dans un cylindre en tôle fermé, comme le précédent, par pression dans une gorge à glycérine et chauffé par un serpentin intérieur. Un tube de départ D conduit constamment les vapeurs de dissolvant à un réfrigérant. La boîte cylindrique, quand de l'eau parcourt son serpentin, peut servir elle-même de condensateur pour les vapeurs venant de *a* quand il fonctionne à chaud par son serpentin, en vue de dessécher les matières épuisées.

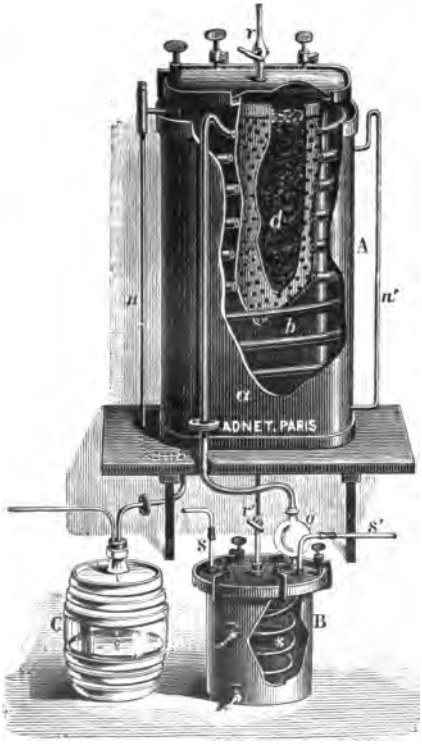


Fig. 10.

Ces quelques renseignements suffisent pour donner une idée de cet épuiseur qui distille jusqu'à 50 kilogrammes de sulfure de carbone par jour de dix à douze heures. Ce sulfure se condense très parfaitement en passant dans le serpentin froid de *a*.

Après quatre charges de sulfure de carbone, cinq au maximum, les plantes sont totalement dégraissées, et ce liquide, ne dissolvant plus de chlorophylle, passe incolore. Avec le travail interrompu des laboratoires, quatre jours suffisent à épuiser 10 kilogrammes au sulfure de carbone et on a d'ordinaire entre 250 et 400 grammes d'extrait gras solide que je nommerai *extrait sulfocarbonique*.

Les feuilles totalement épuisées au sulfure de carbone sont encore vertes. On chasse le sulfure par la chaleur, sans démonter l'appareil froid, on enlève le panier en tôle perforée et étale les herbes pour bien dissiper le sulfure. Pendant ce temps, l'extrait de la boîte B est enlevé et celle-ci avec son serpentin soigneusement lavée. L'épuisement est recommencé à l'alcool à 95° et se passe de même, l'apport de vapeur devant être naturellement plus rapide pour concentrer dans le vase B et sécher à la fin du nouvel épuisement dans le vase A. Il convient de remarquer que, grâce au changement de quelques raccords à collier, A et B jouent successivement l'un par rapport à l'autre le

rôle d'alambic et de condensateur. Cet appareil, calculé avec la collaboration de M. G. Bémont, figure dans le catalogue de la maison Adnet.

Après cinq tours d'épuisement à l'alcool, les feuilles sont définitivement décolorées. Dans le récipient B se trouve une masse paraissant un extrait brun de consistance assez liquide, contenant de l'alcool fort aqueux, des extraits bruns et des *chlorophylles alcooliques*.

L'extrait encore riche en alcool se retire mieux du récipient B. On le concentre dans des ballons de verre pour récupérer de l'alcool et rendre par ce fait l'extrait tout à fait aqueux. Cet extrait *aqueux chaud* est versé dans une capsule et refroidi lentement. Du jour au lendemain, l'extrait aqueux (sucres, « principes extractifs », sels...) se dépose, et au-dessus surnage une matière semblable à de la graisse et d'un beau vert. On écrème avec la plus grande facilité cette *chlorophylle alcoolique* brute qu'on lave avec un peu d'eau.

A la suite de ces premiers travaux, on se trouve donc en présence de trois matières d'étude :

1° L'extrait sulfocarbonique, 250-400 grammes pour 100 kilogrammes de plante fraîche, soit 2 à 4 millièmes en nombres ronds ;

2° L'extrait alcoolique, 500-700 grammes, soit 5 à 7 millièmes ;

3° Les principes extractifs très mélangés, 2000-

3000 grammes, soit 20 à 30 millièmes ou de 1 à 2 p. 100, selon les plantes fraîches prises.

La totalité des matières enlevées dans ces conditions et ramenées à l'état sec dépasse rarement 1,5 p. 100 à 2 p. 100 du poids d'herbe vive, soit 15 à 20 p. 100 de la plante sèche tout au plus.

Les deux groupes de *chlorophylles brutes* atteignent rarement, si on les suppose sèches, 8 à 10 millièmes de la plante vivante, soit 8 à 10 p. 100 du sec, et là il y a encore bien des impuretés incolores[1].

Les recherches faites jusqu'à présent sur les plantes vertes ont eu presque toujours pour but d'en extraire quelque substance déterminée, le plus souvent un alcaloïde, et cela au prix de la perte des autres matières. Tout étant subordonné à ce but, aucun procédé méthodique de séparation générale n'a été institué, qui permette d'isoler les principes immédiats en nombre infini qui peuvent se former dans les végétaux. Assurément, l'analyse immédiate est un art, et l'infinité des cas ne peut être sûrement et machinalement abordée. Cependant il faut s'efforcer d'aborder les principales propriétés des séries, et je me suis proposé, dans ce sens, de séparer ces principes immédiats, quels qu'ils soient, qui accompagnent les pigments verts, exactement comme on isole les éléments

1. Étard, Méthode d'analyse immédiate des extraits verts (*Comptes rendus*, t. CXIV, p. 1116).

minéraux au moyen d'une marche analytique simple.

Cela n'est pas aussi téméraire qu'il semble ; car, s'il est vrai que les principes immédiats sont indéfiniment nombreux, les groupes chimiques possibles dans lesquels ils doivent nécessairement entrer sont, en fait, limités. Dans cette analyse spéciale, on est conduit à traiter les corps complexes de la chimie biologique aisément altérables par les réactifs ordinaires et supportant seulement l'action des dissolvants neutres et de quelques réactifs étendus. Encore il faut répéter que ces dissolvants très faibles sont loin d'être démontrés sans action aucune.

II. ***Extraits sulfocarboniques.*** — La méthode que je m'attache à recommander a l'avantage de mettre en œuvre des dissolvants successifs et d'assurer, pour raison de solubilité, l'exclusion totale de groupes entiers de la chimie.

En ce qui concerne l'*extrait sulfocarbonique*, le produit de l'épuisement de plantes sèches par le sulfure de carbone sec, on peut affirmer en toute certitude qu'il ne peut contenir aucune trace d'amidons, de mucilages, de sucres, de gommes, de tannins, d'acides polycarboniques, tels que les acides oxalique, succinique, malique, tartrique des sucs,... enfin la masse principale des matières qui circulent dans les plantes. Par contre, cet

extrait est suspect de contenir des matières bien déterminées : ce sont les graisses et huiles, les acides gras, les cires, les essences, les carbures, quelques alcaloïdes....

Voici assurément une situation relativement simple et, pour tout un ensemble d'impuretés exclues, elle est certaine.

L'extrait sulfocarbonique sec est mêlé de gravier siliceux fin, calciné et patiemment malaxé à la main avec de l'alcool à 90° froid. Bientôt l'alcool ne sort plus qu'avec la teinte d'un vert très pâle que donnent les $\frac{1}{100000}$ de chlorophylles. La plus grande quantité de la matière reste insoluble, elle constitue ce que je nommerai *groupe analytique I.*

Groupe I. — Ce groupe, qui a été dissous par le sulfure de carbone et est remarquablement insoluble dans l'alcool, ne peut contenir qu'un nombre limité de substances. A moins de soins spéciaux, il reste teint en vert, cristallise plus ou moins bien et, grâce à sa couleur, c'est surtout de lui qu'il s'agissait quand on parlait de « la chlorophyllane ». Décoloré, il est en bloc la *cire des feuilles*, la *cholestérine végétale*, la *phyllostérine*, etc.

Une étude plus attentive sur de nombreuses espèces m'a montré que dans ce groupe, limité par sa solubilité dans le sulfure de carbone et son insolubilité dans l'alcool, se trouvaient des paraf-

fines végétales C^nH^{2n+2}, des monoalcools saturés ou non $C^nH^{2n+2}(OH)$, des dialcools ou glycols, des trialcools ou glycérines, etc. Le noir animal décolore toujours complètement ces matières, surtout dans des dissolvants appropriés, notamment l'éther acétique, l'acétone.... Quelquefois on voit ces matières en houppes ou fibres tordues dans les cellules; même elles représentent « la chlorophyllane » ou « l'hypochlorine » des auteurs et sont dépourvues *de tout caractère d'espèce* chimique.

Groupe II. — Les eaux mères alcooliques du groupe précédent sont très vertes; on en chasse l'alcool dans le vide. Par concentration et refroidissement il peut se séparer un peu de cristaux verts qu'on joindra à I. Après disparition totale de l'alcool, on a une matière vert noir bien moins abondante que I et d'ordinaire plus complexe. On reprendra par de l'éther et, pour certains végétaux, il restera une partie verte insoluble distincte de I et non décolorable. Pour former un cadre analytique, sauf purification, cette matière sera II; on conçoit qu'il n'y ait pas là d'huiles, graisses ou essences solubles dans de grandes masses d'éther, mais il peut y avoir des alcaloïdes avec les chlorophylles. Ce que l'éther dissout est distillé; il reste un résidu de chlorophylles très belles, mais pouvant être bien impures.

On les dissout dans un peu de *pentane* C^5H^{12}

dans un lieu frais. Le pentane s'incorpore grâce à un peu d'huiles ou d'essences ; sans doute on a une solution, mais ici se place une réaction importante : en ajoutant une grande masse de pentane, environ 100 fois le volume de l'extrait privé d'éther, les huiles, graisses, essences... deviennent négligeables par rapport à ces quantités et, dans la plupart des espèces, une chlorophylle II^2 se précipite. On lave par malaxage cette chlorophylle par le pentane et on reste assuré qu'elle ne retient plus ni graisses, ni essences, ni carottène. Ces matières ont des pouvoirs colorants atteignant souvent le $\frac{1}{1000000}$ des spectres déterminés pour une concentration donnée, et rendent la même composition dans diverses préparations. Ce sont, pour chaque espèce, des chlorophylles déterminées.

Groupe III. — En distillant le pentane, on a des chlorophylles souvent un peu jaunes (carottène), odorantes (essences), pouvant tenir des graisses et des huiles. A moins de réactions particulières qu'on peut aviser dans chaque cas, ce groupe III doit être considéré comme mélangé de quelques impuretés. Le plus souvent, par la potasse à 1 p. 100 et l'éther, on peut faire d'utiles séparations dans ce groupe. Les chlorophylles se dissolvent souvent dans une faible alcalinité avant de saponifier les glycérides et sans dissoudre

les essences. Les chlorophylles libérées des eaux alcalines seront ensuite traitées par l'éther, le pentane....

III. ***Extraits alcooliques.*** — L'alcool n'a agi que sur des feuilles totalement dégraissées au sulfure de carbone. L'extrait alcoolique ne pourra donc pas contenir les carbures, cires, graisses, huiles, acides gras que nous pourrions soupçonner dans l'extrait sulfocarbonique. C'est là une préoccupation analytique dont on est désormais affranchi. L'extrait alcoolique formé dans de l'alcool à 95° ne peut contenir ni amidon, gommes, mucus, albumine. Séparé des extraits aqueux à l'état d'une sorte de graisse verte, il ne contient guère que des chlorophylles et on ne peut y admettre que des traces de glucoses et similaires.

Groupe IV. — L'extrait alcoolique est malaxé avec de l'alcool froid, comme il a été expliqué plus haut; la plus grande partie se redissout, le résidu est encore malaxé avec de l'éther et la partie restant insoluble en dernier lieu constitue ce groupe IV, parfois spécifique, très abondant, d'autres fois réduit à une petite quantité de glucoses, extractifs ordinaires, tannins, sels.

Groupe V. — Les teintures éthérées très volumineuses sont distillées pour récupérer les dissolvants et les résidus verts sont alors malaxés avec peu d'éther qui dissout abondamment et quelque-

fois totalement la chlorophylle. La partie soluble dans l'éther sera nommée :

Groupe VI. — Celle insoluble dans l'éther, soluble dans l'alcool, sera V_1.

Ce ne sont ici que des indications d'analyse, une purification par solubilité strictement limitée est atteinte. Mais il reste, selon la façon dont se présentent à l'étude VI et V_1, à les retraiter par des dissolvants combinés.

Il est certain que le cas V_1, quand il se présente, donne déjà une matière très pure par une exclusion de plus dans les possibilités de dissolution. Une substance insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther, sans compter sa provenance, est déjà fort avancée en pureté. On cherche encore quelques contradictions entre d'autres dissolvants neutres et on arrive à un corps à composition constante dans toutes les préparations, à solubilités étroitement définies, à aspect défini, donc à une espèce.

Groupe VII. — C'est par essence le groupe des chlorophylles abondantes, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther, ayant été insolubles dans le sulfure de carbone.

Dans ce groupe, en appliquant l'art de l'analyse immédiate à des corps aussi variés que les espèces le sont en botanique et mêmement les variétés et les lieux d'origine, on doit chercher sa voie par quelques essais. Mais toujours le pentane donne

un résultat. Après avoir chassé l'éther, on reprend par du pentane à froid en malaxant à la main; presque toujours, une grande masse de matière devient insoluble et se lave au pentane. Répétons que cette substance sera insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther, précipitable par le pentane après avoir primitivement été épuisée par le sulfure de carbone. On se trouve là en présence d'un corps pur qu'on peut retrouver avec sa composition constante. D'ailleurs, en présence de cette permanence de composition, si la méthode des dissolvants était critiquée, je demanderais pour combien de chlorophylles on a été aussi sévère et quels sont les corps biologiques sans constantes physiques auxquels on impose une telle série de dissolvants successifs et éliminatoires ?

Dans ce groupe VII, outre la chlorophylle insoluble dans le pentane, il en est le plus souvent une moins abondante, qui se dissout dans le pentane. On sait qu'elle ne peut tenir ni graisses, ni cires. On évapore le pentane et il reste une chlorophylle VII_1, qui, si l'on veut bien considérer ses origines et la succession de ses dissolvants, sera pure. Cependant, en vue d'arriver aux résultats les plus probants, je soumets cette matière à d'autres dissolvants pour essayer d'en trouver un nouveau qui ne la dissolve pas ou la dédouble en deux corps manifestement distincts.

IV. ***Extraits aqueux***. — Je ne m'occupe pas volontairement d'obtenir des extraits aqueux. Mais, après exposition à l'air de la plante épuisée par le sulfure de carbone, elle peut prendre un peu d'eau ; on l'a épuisée par l'alcool à 94°-95° qui n'est pas anhydre. Alors une notable partie des sucs végétaux des cellules, bien que fort peu solubles dans l'alcool à 94°-95°, devenu à 93°-94° peut-être au contact de la légère humidité des feuilles, est mise en solution. Sans doute ces matières sont à peine solubles, mais je fais passer 120 à 130 litres d'alcool sur 10 kilogrammes de feuilles ; lors de la concentration finale, ces petites quantités s'accumulent, retiennent un peu d'eau, et c'est ainsi que, par l'épuisement à l'alcool à 94°-95°, j'obtiens un extrait aqueux. Bien que je le nomme ainsi, on conçoit qu'il y ait là un extrait aqueux très particulier ; né dans l'alcool, il ne contient pas trace de gommes, albumines.... Mais, très complexe parfois, on peut y trouver tout ce que dissolvent à la fois l'alcool et l'eau, glucoses, tannoïdes, sels, acides végétaux, extractifs.... Quelquefois cet extrait aqueux se présente d'emblée avec des propriétés qui attirent l'attention (laurier-cerise). On prend alors l'extrait partiellement évaporé dans le vide par de l'alcool à 94°-95° et on lave à fond par ce solvant. Bientôt le tout devient une masse plastique qui se laisse étirer avec de beaux reflets de soie en écheveau.

Cette masse est redissoute dans l'eau, précipitée

par l'alcool et ramenée encore à l'état de masse soyeuse. La consistance rappelle la pâte de guimauve bien connue, mais avec un plus vif éclat; fibreux à la dessiccation, cela devient une sorte de gomme cassante facile à pulvériser. Le plus souvent l'extrait visqueux est presque noir et fort complexe. Il est possible d'en isoler des glucosazones prouvant les glucoses ; il y a des sels : KCl, NaCl, AzO^3K, PO^4K^2H....

L'abondance de ces sels est quelquefois surprenante. Le gazon, *Lolium perenne*, pendant le refroidissement des extraits hydroalcooliques, laisse déposer par centaines de grammes de beaux cristaux qu'on isole et qui, séparés ultérieurement, se montrent constitués d'un mélange de $AzO^3K + KCl$.

D'autres plantes déposent du nitre pur AzO^3K en longues aiguilles.

Au cours de mes recherches, j'ai vu des chlorophylles, parfaitement vertes et insolubles dans l'eau, laisser une matière extractive brune soluble dans l'eau. Cela tenait soit à la lumière, soit à la chaleur, soit à ce que le traitement de séparation n'avait pas été conduit assez vite. Je crois donc que les « principes extractifs » vrais dérivent de la chlorophylle. Elle les formerait pendant la vie normalement pour les chasser avec des sels comme ferait une fonction urinaire; ils vont alors encombrer des cellules qui tomberont

avec la chute des feuilles. Mais, pendant la mort des feuilles que le chimiste traite, mort lente souvent à la lumière, presque toujours à l'air, toujours dans le milieu humide et acide des cellules, une grande part des chlorophylles passerait en extraits bruns.

Peu importe de ces extraits bruns. Il s'agit pour chacun de s'inspirer des circonstances et de disposer d'une grande quantité de matière. Les procédés auxquels on peut avoir systématiquement recours sont les suivants :

1° Dialyser l'extrait dissous pour chasser les sels, sucres, cristalloïdes en général ;

2° Ensemencer une partie avec de la levure aussi pure que possible, afin de savoir, en mesurant les gaz, si les glucoses sont partis ;

3° Prendre l'extrait très concentré par un excès de solution saturée de sulfate de magnésium.

CHAPITRE II

VUE D'ENSEMBLE DES CIRES INCOLORES

I. A quoi servent ces espèces de paraffines ou de cires provenant d'un emmaillement, d'une sorte de tricot en apparence abusif de mailles $-CH^2-CH^2-CH^2$... ? Assurément à protéger les feuilles d'un vernis imperméable. S'il y a des stomates, la plante est close et n'admet que ce qu'elle veut d'eau ou de gaz. Les plantes terrestres, comme les oiseaux plongeurs, ne se mouillent pas. Si les cellules superficielles n'étaient pas à l'abri de l'eau, elles deviendraient un champ de culture microbien et se défendraient moins qu'elles ne font contre les parasites (*Peronospora*, *Oidium*, microbes appropriés au suc cellulaire, etc.). Ces parasites triomphent cependant de la mince couche cireuse pendant les années très humides. Les plantes aquatiques chargées de diatomées et de parasites défendent l'intégrité de leur parenchyme par le même moyen (*Typha*, *Juncus*, Nymphéacées...) ; d'autres sans doute disposent de sécrétions toxiques. Cependant les

conferves elles-mêmes m'ont fourni des cires.

Bien que ces carbures ou alcools teints doivent figurer dans la description spéciale de quelques plantes, il est nécessaire d'en établir ici une esquisse d'ensemble au point de vue analytique. Les graminées ont fourni aisément de la prétendue chlorophyllane verte dans l'extrait sulfocarbonique (partie insoluble dans l'alcool), mais, après quelques heures d'ébullition au réfrigérant ascendant avec de l'éther acétique et du noir animal, la matière se décolore et donne de menus cristaux parfaitement blancs.

Il importe d'exposer l'état de nos connaissances chimiques sur ces cires de feuilles et ce qui en elles n'est ni amyloïde ni chlorophyllien.

Tout d'abord les organes foliacés contiennent des carbures saturés C^nH^{2n+2}, sans doute très diffusés dans les espèces et assez inconnus parce qu'on ne s'est pas appliqué à les rechercher. Je me bornerai à en décrire un, extrait d'une cucurbitacée vulgaire.

Bryonal $C^{20}H^{42}$. — La *Bryonia dioica*, en matière de synthèse chimique, pousse très loin la condensation de CO^2, car j'ai pu extraire abondamment de ses feuilles très aqueuses un carbure cristallisé. Sans insister encore sur la méthode toujours appliquée, je dirai que le bryonal cristallise assez mal dans l'éther acétique ; mais, distillant régulièrement à 420°, il perd quelque trace d'impureté et

recristallise après avec la plus grande facilité, dans les dissolvants ordinaires, en larges lames. Avant comme après la distillation, cette paraffine d'origine cellulaire conserve la même composition :

C = 84,8, H = 14,8, O = 0,4 limite des erreurs.

Voici donc un carbure saturé, dont je ne donne qu'une analyse typique, après en avoir fait de nombreuses, qui se trouve démontré. La plante fait ainsi des édifices chimiques de la plus haute stabilité, caractérisés par une cristallisation parfaite et un point d'ébullition jusqu'ici inconnu qui exclut toute idée de mélanges. Le bryonal est en outre un carbure saturé.

La plante ne se protège pas uniquement par des paraffines élevées. Très souvent l'enduit est un terpène élevé, et parmi ceux-ci on a placé des polyterpènes. Ils rendent souvent les feuilles visqueuses. Mais la matière protectrice la plus répandue dans la nature est fournie par les alcools mono, di ou triatomiques élevés : les véritables cires des feuilles. Tout d'abord, sans lui attribuer la mission que je donne aux cires et souvent sans se demander ce qu'elle fait, on a mentionné la cholestérine. A-t-on souvent identifié exactement cette substance ? Je l'ignore. Dans le cas des formules élevées, l'analyse, je le répète, est illusoire quand il s'agit de leur fixer

quelque peu de carbone et surtout d'hydrogène en plus ou en moins.

Ainsi donc la cholestérine est très répandue, ainsi que la phytostérine sur laquelle je fais les mêmes critiques.

Ces matières cireuses s'étant présentées souvent au cours de la marche analytique que je propose, il convient d'en décrire quelques-unes à titre d'exemple.

II. ***Alcools monoatomiques.*** — **Urticol** $C^{18}H^{36}O$. — L'*Urtica alba* donne, par le traitement ordinaire, une belle matière cristallisée incolore : F = 70, bouillant à 190.

C = 81,6, H = 13,6, O = 4,8.

L'enduit de l'*Urtica alba* est abondant et précède les chlorophylles dans la marche que j'ai indiquée.

Porrol. — Une liliacée, le poireau, laisse aussi résoudre sa pseudo-chlorophyllane en beaux cristaux incolores que je désignerai sous le nom de *porrol*.

C = 81,1, H = 14,0, O = 4,9.

La formule réduite est $C^{22}H^{46}O$, et, malgré la variation des groupes botaniques, ce ne sont que de petites différences que je signale. Parfois il s'agit d'un carbure ; souvent les analyses donnent :

C = 80-81 de carbone ou une cire unique, bien définie, en C^{18} ou C^{22}, mono-alcool saturé choisi par l'espèce. Cela a été bien rarement abordé par la chimie analytique. Je m'y suis attaché, je le répète, parce que j'y ai vu un grand phénomène de la Nature vivante : la protection des feuilles. C'est par tonnes que l'acide carbonique se convertit en ozokérites végétales qui ne font que bien plus tard leur retour à l'économie cyclique de la vie.

Avoine cultivée. — La cire qui recouvre les feuilles vertes avant la floraison contient :

C.	H.	O.
80,7	13,9	5,4
80,5	14,0	5,5
81,0	13,8	5,1

Ces nombres, traduits en formule, donnent $C^{20}H^{42}O$.

Un *avénol* alcool saturé exigerait

C = 80,5, H = 13,9, O = 5,6

pour la formule $C^{20}H^{41}(OH)$.

Orge cultivée. — L'orge, prise dans les mêmes conditions que l'avoine et traitée de même, donne une poudre blanche très nettement cristalline contenant :

C = 79,5, H = 13,8, O = 6,7 (diff.).

En remarquant que l'oxygène est surchargé

des légères pertes de l'analyse, nous retrouvons les mêmes nombres $C^{20}H^{42}O$ pour l'*hordéol*.

Blé cultivé. — Toutes conditions égales d'ailleurs, l'analyse donne

$$C = 80,8, \qquad H = 13,8, \qquad O = 5,4.$$

Ces analyses d'espèces et de préparations différentes s'appuient mutuellement. Le *triticol*, si l'on veut lui donner un nom comme marque d'origine (et je pense que cette minutie est nécessaire) conserve la même composition $C^{20}H^{42}O$.

Après avoir observé cette ressemblance, il ne faut pas croire qu'une certaine cire soit le vernis de la nature. Chaque espèce choisit sa défense appropriée, parfois semblable à celle des autres, mais le plus souvent différente.

Les légumineuses avant la floraison, et toutes choses égales d'ailleurs, donnent des produits incolores cristallins.

Trèfle incarnat cultivé. — Le *trifoliol* analysé donne

$$C = 83,0, \qquad H = 13,8, \qquad O = 3,2.$$

L'enduit est plus paraffinique et correspond à $C^{25}H^{70}O$.

Luzerne cultivée. — Diverses fois j'ai fait l'analyse de cette pseudo-chlorophyllane après décoloration parfaite. Voici les nombres relevés à la combustion sur diverses préparations :

C.	H.	O.
80,2	13,5	6,3
80,4	13,7	5,9
80,0	13,3	6,7
80,2	13,4	6,4
80,5	13,8	5,7

Le *Medicago sativa* (luzerne) a donc un enduit (disons *médicagol*) représenté par les rapports $C^{16}H^{32}O$. Ce corps fond à 76° et bout à 400°, presque au rouge, sans décomposition. La température de distillation a été mesurée tantôt avec un couple électrique, tantôt avec un thermomètre à pression de Baudin.

Quand il s'agit d'accomplir un acte de force dans la Nature, rien n'est fragile, et c'est une chose remarquable de voir ces corps organiques associés à la Vie résister au feu. Ce n'est en somme que CH^2 qui subit cet effort; bien qu'elle soit polymérisée seize fois, c'est la maille qui agit comme un élément résistant aussi bien que $(CH^2)^2$, l'éthylène, le gaz des pyrogénations.

J'ai voulu éprouver la stabilité digestive de ces cires sur un cheval, et je dois remercier M. P. Adam, professeur à Alfort, de son bienveillant concours. Un lot de luzerne a été réservé. Pendant cinq jours un cheval a mangé sur cette réserve ; dès le sixième jour les excreta ont été recueillis, formant les jours suivants un résidu d'espèce pure. Dix kilogrammes de matière excrémentitielle sèche ont été traités exactement

comme de la luzerne primitive et tout s'est passé dans le même ordre. Le médicagol passe intact à la digestion du cheval :

$$C = 79,8, \qquad H = 13,7, \qquad O = 6,0.$$

Si les analyses semblent plus faibles en carbone, cela tient à ce que la matière, ayant traversé un appareil digestif vivant, est plus difficile à purifier. Il n'empêche qu'on la reconnaisse par comparaison, à sa fusion et à sa distillation.

Le laboratoire digestif retient surtout les sucres, amidons, pentosanes et hexosanes, le suc cellulaire inconnu; sans pouvoir sur les cires, il laisse aussi les chlorophylles qui s'en rapprochent. Sans doute, en faisant mieux que nos laboratoires, l'animal qui traite une quantité considérable d'herbe n'est pas davantage parfait ; il y aurait d'ailleurs avantage à étudier la puissance de digestion comparée des êtres.

En disséquant des bars récemment pêchés en mer, je n'ai retrouvé dans un estomac très plissé que des pinces de crabes (cancer); je crois que la coque est broyée et dissoute, de même que les arêtes, cartilages et écailles des poissons. L'intestin, très court chez ces robustes animaux, semble n'absorber que des peptones. Le pouvoir digestif des crustacés m'a paru bien plus grand encore; il se perfectionne là où le besoin commande.

Après ces exemples, je décrirai sommairement, parmi les familles botaniques, les corps que j'ai préparés et analysés; ils répondent à certaines comparaisons de genres, d'âge et d'organes.

Peuplier. — Il a été fait choix de *P. Helvetica*, récolté dans le Doubs.

I. Le bourgeon est excessivement complexe. Par distillation à la vapeur d'eau, on en retire une essence terpénique oxygénée rappelant le terpinéol, puis du glucose reconnu par la phénylhydrazine, des quantités considérables d'extraits aqueux, des résines et enfin ce qui nous occupe, un corps blanc cristallin, le *néopopulol* $C^{35}H^{72}O$.

$$C = 82,6, \qquad H = 14,1, \qquad O = 3,3.$$

Il y a encore là une longue chaîne saturée, la paraffine est plus étanche que les terpènes résineux que la plante contient dans ce cas. Ce même type de formule se retrouve dans la feuille adulte, d'un vert encore jaune au printemps.

II. *Populol.* — Dans les premiers âges, il n'est pas possible de faire cristalliser très nettement les alcools; plus tard la feuille verte d'été contient dans sa cire :

$$C = 79,8, \qquad H = 14,1, \qquad O = 6,1,$$

du type $C^{15}H^{32}O$. A l'automne les feuilles tombent spontanément; elles contiennent une matière jaune cristallisée qui n'est pas du carottène, d'après son

spectre ; il n'y a plus de chloroleucites à protéger. Les cristaux du type saturé $C^{15}H^{32}O$ se préparent avec une grande facilité, cette fois, en belles lames blanches comparables à celles de la naphtaline. Grimaux a déjà écrit que, loin du début de la vie, les colloïdes perdent de leur complication et passent aux cristalloïdes. Ici, pendant la vie d'une feuille caduque, j'ai observé la complexité du bourgeon et de la jeune feuille, et, vers la fin, la simplicité relative de la cire. Autre part, je démontrerai que, si la cire forme des amas d'ozokérite d'origine tourbeuse, elle peut être mangée et digérée par des êtres vivants. Aucune particule de ce qui a vécu ne se minéralise définitivement.

III. ***Cires diverses.*** — Après l'exemple d'une paraffine et de quelques cires en O^1, je vais cesser de m'occuper d'une classification. Les cires définies pures en O^2 et O^4 pourront apparaître au hasard des familles et même des organes botaniques. Quelques-unes résultent de mes travaux ; d'autres seront prises dans la bibliographie sans que je puisse, pour ces dernières, me montrer affirmatif. Il s'agit simplement alors de réunir des cas qui corroborent ces notions d'alcools élevés incolores en O^0, O^1, O^2, O^3, O^4, et tendant vers l'idée de sucres supérieurs, susceptibles de se rompre par desquamation et de semer des pentoses et des hexoses dans la circulation végétale.

Picéol ($C^{30}H^{62}O^{4}$). — Les aiguilles de *P. maritima*, dans une classe bien différente, donnent cette cire si glissante sous les sapinières. Ici le carbone est bien moins important :

C = 73,1, H = 12,3, O = 14,6.

Il s'agit d'un polyalcool élevé, au moins en C^{30}.

Pour en finir, sans insister sur celles de ces espèces qui ne comportent pas de remarques spéciales, je donnerai les chiffres bruts correspondant à quelques espèces que j'ai préparées et analysées de même.

Ailanthus Japonica :

C = 80,3, H = 13,4, O = 6,3.

Hedera helix :

C = 80,3, H = 13,4, O = 6,3.

Datura stramonium :

C = 82,6, H = 13,9, O = 3,5.

Rubus idæus :

C = 80,1	H = 13,4
C = 80,1	H = 13,4
C = 80,0	H = 13,8
C = 80,8	H = 13,7

Matière bien cristallisée correspondant à un alcool saturé dans les feuilles de framboisier.

Vitis vitifera. — La cire de cette plante est peu abondante :

C = 67,4	H = 12,8
C = 67,2	H = 13,2

Betulus carpinus :

C = 80,4	H = 13,9
C = 80,3	H = 13,8

Un grand nombre de plantes, graminées, légumineuses, rosacées, etc., fort diverses, donnent cette composition pour leur enduit : C = 80, H = 13 à un centième près. Les espèces botaniques sont trop nombreuses et variées dans leur essence, les analyses bien trop répétées pour qu'on ne pense à la fréquence chimique d'un composé $C^{18}H^{38}O$ destiné à remplir une mission d'ordre très général dans les feuilles très peu charnues. Chimiquement il est curieux de remarquer que cette formule est celle de l'alcool stéarique. Les végétaux possèdent les alcools saturés ; les animaux qui vivent de fourrage accumulent les acides de ces alcools.

Chenopodium quinoa. — Cette plante a la particularité d'avoir comme cendre une belle matière fusible qui est du phosphate de potassium à peu près pur ; elle est également chargée d'alcool stéarique C = 80,5, H = 13,9.

Syringol. — Le lilas, à la floraison, donne une fort belle matière cristallisée dont la composition est

C.	H.	O.
83,6	14,3	2,1
83,4	14,1	2,5
83,5	14,4	3,1
83,7	14,3	3,0

Cela correspond à une formule $C^{44}H^{90}O$ encore de ce type paraffinique saturé fréquent parmi les espèces parce que toutes dépendent des mêmes conditions climatériques ou résolvent les mêmes besoins de défense. Le syringol se rapproche beaucoup des carbures comme le bryonane, l'oxygène n'y est presque autre chose qu'une impureté négligeable ; il porte sans doute la fonction — CH^2OH bien petite devant 43 mailles CH^2.

C'est en somme un carbure CH^2 qu'il faut considérer. Aussi le syringol bout à 430° sans décomposition. Et j'insiste de nouveau sur ces carbures ou alcools de la vie inattaquables dans leur essence minérale, reliant le peu qui vit à l'immensité de l'Univers.

J'ai réuni une grande quantité de fleurs de lilas à l'état de corolles séparées même du calice, pour savoir de quel vernis elles étaient protégées. L'analyse fut la même :

$$C = 83,4, \qquad H = 14,4, \qquad O = 2,2.$$

Ainsi, dans ce cas, la fleur a pour *stéaroptène* cette série de cires solides présentes dans les essences odorantes des fleurs, la même matière que les feuilles. Ce travail, exécuté par ma méthode d'analyse immédiate, avait pour but d'établir une relation chimique entre la feuille verte et la fleur exempte de chlorophylle.

Je terminerai cet exposé varié des espèces et

des analyses en parlant d'un cas parasitaire.

Viscol (*Viscum sativum*, loranthacées). — Du gui que j'ai récolté sur des tilleuls a donné une matière poisseuse que je n'ai pu identifier avec l'alcool viscolique de Personne. Après trente essais de cristallisation au noir animal dans l'éther acétique, j'allais abandonner ce travail fastidieux, lorsque toute trace de viscosité se trouva chassée et j'obtins de très beaux cristaux aciculaires :

$$C = 75,2, \qquad H = 10,9, \qquad O = 13,9.$$

Il est manifeste que la plante parasite est riche en oxygène et, bien que je préfère la vue des quantités numériques à des formules résumées qui peuvent différer de $\pm CH^2$, l'expression correspondante est $C^{21}H^{38}O^3$. Cela représente une glycérine légèrement désaturée. A CH^2 près, cela est une réalité, et ce CH^2 importe peu. J'ai vu par l'expérience que le gui parasite formait d'autres chlorophylles que le tilleul, son support ; il vit indépendant sur le courant de sève de son hôte et pratique sa synthèse chimique avec son vert, grâce à la lumière. Le spectroscope m'a démontré la différence des chlorophylles.

J'ai décrit d'abord les choses que j'ai vues ; le mirage des analyses sur les nombres très élevés m'a fait concevoir, en les répétant, que les auteurs avaient souvent remplacé par un calcul tel qu'il vient les rapports de saturation conduisant le

plus souvent à des carbures ou des monoalcools saturés d'une extrême stabilité. Chez d'autres végétaux, des *polyterpènes* stables aussi ont été confondus avec la fonction saturée. Qu'il me soit permis de mentionner, à titre de nomenclature, des corps nombreux qui n'ont pas subi jadis cette critique et restent douteux en leur nature.

Tout d'abord la cholestérine $C^{26}H^{44}O + H^2O$ ou $C^{25}H^{42}O + H^2O$ est de nature inconnue, bien qu'on la tienne pour terpénique. Elle fond à 145° et bout au delà de 360°.

C. Liebermann[1] fait sur ce sujet les hypothèses de cholestols, d'oxychinoterpènes. A partir de là, on conçoit des cholestérines végétales (Benecke, Rithausen, Hesse[2]). C'est la phytostérine, la « cholestérine des plantes » $C^{26}H^{44}O + H^2O$ fondant, elle, à 132°. De plus en plus, on crée des mots : *isocholestérine*, *paracholestérine*, diminuant les analyses et se fiant à l'apparence cireuse uniforme des corps élevés et aux points de fusion.

Avec les quelques idées qui précèdent et de rares analyses déjà anciennes s'établit une série de cires bibliographiques dignes d'être mieux étudiées :

Cérine $C^{17}H^{28}O$ (liège);

Sycocérylique alcool $C^{18}H^{30}O$ (*Ficus rubiginosus*) ;

1. *Ber. Chem. Gesells.*, t. XVIII, p. 1803.
2. Voy. *Bull. Soc. chim.*, t. XLVI, p. 488.

Lactucérols $C^{18}H^{30}O$ (*Lactucarium lactucæ*) ;

Ilicylalcool $C^{25}H^{44}O$ (*Ilex aquifolium*), F. 175, bouillant 360° ;

Québrachol $C^{20}H^{34}O + xH^{2}O$, F. 125 ;

Cupréol, même formule, F. 140 ;

Et tant d'autres à rechercher dans les livres anciens.

CHAPITRE III

CHLOROGLAUCINES DES ALGUES

Dans l'ensemble de la Nature, les microbes incolores engendrant directement de la matière vivante à partir des éléments minéraux sont rares. Dès lors, pour les raisons que nous avons développées, la synthèse de ce qui vit est chlorophyllienne et il faut songer aux derniers étages de la vie verte comme on a songé aux microbes incolores parasites. La loi de l'Univers étant la digestion par rangs, quel serait le dernier chloroleucite qui n'emprunterait jamais sa vie qu'au monde sidéral et ne chercherait aucune proie ?

Les végétaux, les algues font ce travail. Quel est le plus bas représentant de ces êtres, quelle est la prairie ultime ? Car il faut une nourriture permanente pour ces petits infusoires et ces larves dont la masse est le plankton d'un étage plus élevé de digestion. Je crois que sur les étendues littorales et dans les eaux douces il existe une flore d'algues inférieures se rapprochant de la vie chlorophyllienne amorphe simple et directe.

Voici l'origine de cette idée. Les fucus ne peuvent être mangés que par des espèces assez armées. Mais à leur surface, comme à celle des algues filiformes, des characées, des diatomées, des débris quelconques, se trouve une sorte de boue brunâtre et visqueuse. Tout d'abord on considère cela comme un dépôt de silicates argileux. Si l'on exprime une poignée de ces matériaux, et le plus commodément de spirogyres, l'eau trouble laisse décanter une boue. On y voit certes des débris d'algues, d'infusoires, de minéraux connus, mais cela est peu de chose. La matière est peu dense, organique, ressemblant à de la chicorée microscopique et se colorant en bleu intense par la thionine. Cette réaction est si forte que le réactif histologique est complètement décoloré par une faible masse de ces protophytes. Ces matières m'ont semblé dépourvues de noyaux, mais une meilleure étude en fixera le mode de reproduction aux yeux des botanistes compétents, qui peut-être connaissent déjà ces espèces tout en les négligeant. En ce qui me concerne, je n'ai qu'à laisser de côté l'anatomie, à voir dans une chlorophylle pseudo-amorphe le premier herbage où se pratique la synthèse chlorophyllienne, à voir le transformateur élémentaire où l'énergie du soleil crée de la vie avec la matière minérale.

Si dans cette poussière vivante on peut considérer une phylloglaucine amorphe, il est utile, au

point de vue chimique seul, de se demander comment se comportent les mêmes éléments dans les algues filiformes, là où les botanistes en ont fait une étude complète.

Ces algues portent en elles le colorant qui les rend visibles à l'état de vie et de développement. Dans ce cas, on peut se faire quelques idées et observer le changement saisissant qu'apporte l'acte de la mort dans le dispositif des chloroleucites et sans doute dans leur composition chimique.

Une algue cloisonnée transparente porte ses grains chlorophylliens selon des lignes de symétrie variables avec les espèces. Dès que ces algues sont fixées par la chaleur ou les réactifs colorants, les éléments se groupent le plus souvent en un long cordon identique à travers les cloisons, et l'on a l'impression d'observer une espèce nouvelle. Ce fait ne peut être que la conséquence d'une action chimique ; la formation d'anhydrides, notamment, est un des procédés constatés de la mort.

CHAPITRE IV

ÉTUDE CHIMIQUE DE L'IVRAIE

I. — Neuf kilogrammes de gazon sec (*Lolium perenne*) ont laissé, après épuisement par le sulfure de carbone, 200 grammes d'un extrait solide. L'alcool froid laisse non dissous 45 grammes de loliol incolore $C^{16}H^{34}O$.

Loliol $C^{16}H^{34}O$. — Le gazon épuisé par le sulfure de carbone donne un extrait qui, trituré avec de l'alcool froid et décoloré au noir animal, laisse 0,5 p. 100 d'une matière cristalline parfaitement incolore :

$$C = 79,9\text{-}79,6, \qquad H = 14,8\text{-}13,2, \qquad O = 5,3.$$

On a pu isoler 45 grammes de cette matière incolore. Après avoir séjourné quelques heures dans de la chlorophylle de gazon, elle se teint et constitue ce qu'on peut appeler de « la chlorophyllane » de synthèse. Il ne faudra rien moins qu'une ébullition prolongée avec du noir pour la décolorer de nouveau.

Ces alcools élevés et mal décolorés cristallisent

souvent et ont donné l'illusion de la chlorophyllane. Ils sont en fait la cire des feuilles, l'enduit protecteur qui les empèche d'être mouillées par l'eau et par suite empèchent encore le parenchyme de se trouver sans défense devant les mucédinées et l'eau, et il reste 155 grammes environ de chlorophylles brutes. Le spectre de ces matières primitives *non séparées* a une concentration de $\frac{1}{10000}$ dans le sulfure de carbone et laisse voir en λ le spectre suivant[1] :

0-752 **684-631** **622-598** *577-556* 531-0.

En étendant de plus en plus avec du sulfure de carbone, les limites d'invisibilité 752 (rouge) et 531 (bleu) s'écartent; les bandes secondaires disparaissent et il ne reste à la fin qu'une bande presque linéaire dont l'axe peut être facilement précisé à $\lambda = 657$. Cette bande reste unique jusqu'à sa disparition.

Loliophylle-1 $C^{129}H^{215}AzO^{15}$. — Dans le cas présent, il a paru convenable de traiter le résidu alcoolique brut par une solution alcaline à 1 p. 100 de potasse. Une partie se dissout dans la liqueur alcaline, mais on peut, par l'éther, enlever 95 grammes d'une chlorophylle n'ayant pas de fonction

1. Le zéro indique l'obscurité jusqu'au chiffre écrit. L'intensité des bandes obscures est représentée des chiffres. Par exemple le bord le plus foncé d'une bande aura son λ écrit en caractères gras, les bandes très fines en italiques.

acide. Cette matière très verte se conserve bien, elle est visqueuse. Une analyse en a été faite après dessiccation à poids constant :

C = 77,4, H = 10,7, Az = 0,7, O = 11,2.

Spectres. — Le $\frac{1}{400}$ de concentration de lolio-phylle-1 ne donne pas de lumière. Le $\frac{1}{1000}$ laisse voir 0-752, à 707-601. Ombre d'axe 564.

Le $\frac{1}{2500}$	0-745	**697-598**	*580-549*	542-0
Le $\frac{1}{5000}$	0-732	**690-640-622-598**-*572-550*		536-0
Le $\frac{1}{10000}$	0-713	**681-643**	*619-601-572-549*	531-0

Par dilution, on arrive au $\frac{1}{400000}$ à ne plus voir que la bande fondamentale réduite à son axe 664, et toujours simple. Il est à remarquer que la chlorophylle brute génératrice avait une bande limite axe 657. De ce fait, je conclus que la potasse au $\frac{1}{100}$ n'a pas séparé deux chlorophylles, mais a dédoublé la première substance en fournissant une chlorophylle neutre insoluble dans l'eau alcaline et un autre acide soluble dans le sulfure de carbone, l'alcool et l'éther. Définie par l'analyse et le spectre, je désignerai encore la chlorophylle

neutre, pour simplifier, sous le nom de *loliophylle-1*, l'analyse se traduisant en formule par

$$C^{129}H^{214}AzO^{14}.$$

C'est le titre du paragraphe. Remarquons que les chlorophylles sont fort peu azotés, à l'encontre des albumines.

Mais je ne tiens pas à une exactitude illusoire. Si 0,02 d'Az, au lieu d'être de l'azote, était P ou K, tout observateur le décompterait dans son analyse, en disant que c'est une *cendre* bonne à écarter et se trouvant là pour des raisons qu'on ne peut ni ne veut souvent approfondir. En décomptant de même l'azote, les valeurs significatives de la formule conduisent au rapport $C^{37}H^{60}O^{4}$. Les chlorophylles, pas plus que le carottène, ne sont forcément azotés; en tout cas, aucune loi ne nous oblige à le penser. Je m'efforce bien plus de relater les faits, propriétés, préparations, identifications et nombres analytiques ou optiques observés qu'à édifier des formules élevées et par suite fragiles. Bien des années s'écouleront avant qu'on possède des formules de constitution certaines sur ces matières.

Loliophylle-2 $C^{28}H^{41}AzO^{5}$. — Après extraction de la loliophylle-1 par l'éther, les eaux alcalines sont saturées par de l'acide sulfurique au $\frac{1}{100}$ en refroidissant. Il vient alors surnager

une matière très verte, presque noire, qu'on enlève encore à l'éther. Ayant déjà pensé à une action de dédoublement par la potasse, j'ai entrepris divers essais sur cette matière, dont j'ai eu au début 60 grammes, soit 0,7 p. 100 des feuilles sèches employées et non loin de 0,07 p. 100 de la feuille verte. C'est à l'action du pentane que je me suis arrêté : ce véhicule précipite 5 grammes d'une matière résinoïde grenue très verte, d'un éclat rappelant les couleurs dites *d'aniline*.

En récapitulant la préparation, on voit que cette loliophylle-2 a passé successivement dans les dissolvants suivants : CS^2, alcool, KOH, éther, s'est précipitée et reste insoluble dans le pentane. Ce sont là des caractères d'espèce certains. On sèche dans le vide à poids constant et l'analyse donne, cendres déduites :

$$C = 71,45\text{-}71,52, \quad H = 8,4\text{-}8,8, \quad Az = 3,06\text{-}3,06, \quad O = 17,1\text{-}16,6.$$

Cette chlorophylle à fonction acide est une des plus riches en azote parmi celles qu'on a l'occasion de rencontrer. Son analyse se traduit en rapports moléculaires par

$$C^{28}H^{41}AzO^5.$$

La *loliophylle-2* est une des matières vertes les plus exactement définies et pures qu'on puisse avoir. Son spectre dans le sulfure de carbone présente un intérêt particulier.

Concentration de $\frac{1}{5000}$. Le spectre est très obscur, mais là est la condition favorable pour voir une bande nébuleuse 578 à 547 qui disparaîtra plus tard. Cela à part, voici ce que l'on voit avec les concentrations de :

$\frac{1}{10000}$	$\frac{1}{50000}$	$\frac{1}{100000}$	$\frac{1}{500000}$
	713-704	713-704	
729-635	693-675	693-675	681 → axe
	659-650	659-650	
635-598			
580-564	564 axe	disparu	0
559-550	549 axe	549 axe	0
528-507	0	0	0

Ainsi, des réactifs aussi étendus que la potasse au $\frac{1}{100}$ dédoublent les chlorophylles, puisque ni les analyses ni les spectres ne se ressèmblent. Un fait plus remarquable encore, c'est que la bande noire considérée jusqu'à présent comme la plus persistante de « la chlorophylle » se segmente optiquement en même temps que la molécule en trois fragments de bande.

Je viens de parler d'une chlorophylle ayant été dissoute dans l'eau alcaline et insoluble dans le pentane ; ce pentane retient la plus forte quantité de matière verte qu'on serait tenté dès l'abord de prendre pour une chlorophylle des mieux définie et très abondante. Le pentane distillé laisse une belle matière verte molle bien évidemment cris-

talline. Dans ces conditions, on est particulièrement enclin à voir une espèce chimique définie ; voici les propriétés qui font admettre le contraire. Le *pouvoir colorant* de la préparation est faible ; elle n'est pas *auto*-colorante, mais colorée et teinte. Déjà au $\frac{1}{1000}$ la teinte est très faible et donne un spectre d'*emprunt*, celui de la loliophylle-2. Au $\frac{1}{10000}$ il n'y a plus de coloration ; on n'atteint pas le $\frac{1}{100000}$, ni *a fortiori* le $\frac{1}{500000}$ qui est courant en ces matières ; la substance, mise en couche peu épaisse sur du verre, se décolore à la lumière non parce que c'est ce qu'on a nommé une *chlorophylle sensible ou instable*, mais parce que des traces de chlorophylle dans une grande masse d'acide gras désaturé, qui d'ailleurs se résinifie fortement à l'air, sont entraînées dans un acte d'oxydation.

Acide lolique. — La matière acide, soluble dans les alcalins aqueux ayant passé par le système de solvants précédents et soluble dans le pentane, cristalline en outre, est une espèce chimique. Verte, elle est teinte par $\frac{1}{1000}$ tout au plus de loliophylle-2. Or, quels sont les corps qu'on analyse chaque jour qui ne contiennent pas $\frac{1}{1000}$ d'im-

pureté, qui titrent 99,9 p. 100? On a ce seul avantage, c'est que l'impureté (cendre, humidité, gaz occlus, mélange de substances similaires ou cristallisant ensemble) ne se fait pas remarquer. Elle peut atteindre $\frac{5}{1000}$, soit rendre seulement 99,5 p. 100 de pureté ou moins sans qu'on s'en doute ou le recherche. Avec la puissance colorante des chlorophylles, on en voit jusqu'à $\frac{1}{10000}$ et au delà. C'est une difficulté et une source d'erreur. Un acide incolore très pur peut paraître très vert et contenir 99,99 de son poids à l'état pur. Notre analyse élémentaire actuelle n'atteint pas cet ordre de grandeur; elle se trompe sur les $\frac{1}{500}$, ne donne pas avec sécurité le $\frac{1}{1000}$ et ignore les $\frac{1}{10000}$.

J'ai analysé l'acide lolique sans chercher à le décolorer :

$$C = 75,20,, \quad H = 10,7, \quad Az = 0,09, \quad O = 14,1.$$

De ces nombres, l'azote ne comptant pas, on tire la formule :

$$C^{14}H^{24}O^{2}.$$

L'acide lolique désaturé bout en se décomposant vers 345°; il passe une huile incolore qui, chaude, brunit fortement à l'air. Saveur âcre.

Solution facile dans la potasse avec formation d'un savon moussant fortement.

Chlorophylles enlevées par le sulfure de carbone. — La chlorophylle primitive après départ du loliol était des plus verte avec une bande spécifique. Par crainte d'impuretés, je ne l'ai pas analysée et maintenant elle m'apparaît après le dédoublement par la potasse comme formée de :

Loliophylle-1.....	$C^{37}H^{60}O^{4}$
Loliophylle-2.....	$C^{25}H^{41}O^{5}Az$
Acide lolique.....	$C^{14}H^{24}O^{2}$
	$C^{76}H^{125}O^{11}Az$

Si ces matériaux étaient en quantités égales, le vert primitif se rapprocherait de $C^{78}H^{125}AzO^{11}$, formule d'un contrôle analytique difficile où fort peu d'azote se trouve noyé dans des molécules étrangères.

Et pourtant la *loliophylle-2* est peu abondante. Comme un chef, qui est un seul homme, et disparaît dans la masse des autres hommes, elle les rend cohérents dans leurs actes. Avec des molécules colorées en groupes, d'autres très nombreuses forment une assemblée unique. Pour cela, les chlorophylles, alors même qu'elles seraient des corps nécessairement azotés, paraissent ne contenir que des quantités négligeables d'azote.

II. ***Extrait alcoolique post-sulfocarbonique de « Lolium perenne »***. — Il a été pris

6^{kg},500 de gazon sec après épuisement complet au sulfure de carbone et le lessivage a été repris par l'alcool. Il vient de là 70 grammes de sels minéraux (1 p. 100) et 160 grammes de matière insoluble verte (soit 2,4 p. 100), enfin 500 grammes d'extrait pâteux brun, environ 7,5 p. 100 à cet état. On fait passer le tout en solution éthérée ; cela exclura à l'avenir toute idée de sucres, gommes, extraits, tannins, etc. La chlorophylle graisseuse verte, qui ne peut avoir que l'apparence d'une graisse, est traitée par le pentane. Ce solvant sépare la matière en deux portions à peu près égales : l'une insoluble dans le pentane et résistant aux lavages avec cet agent, l'autre très soluble dans le pentane. Occupons-nous de ce que le pentane dissout. Cette portion primitivement soluble dans l'éther reste encore soluble dans l'éther. On ne peut par cette voie donner une caractéristique de quelque valeur. Dans ces conditions on fait intervenir la potasse au $\frac{1}{100}$ concurremment avec l'éther. On pourra dire que les corps ont été dédoublés, mais non qu'ils sont dépourvus de conditions limitatives d'espèce.

Loliophylle-3 $C^{159}H^{257}AzO^{21}$. — Cette matière très verte est restée insoluble dans la solution potassique ; elle a une consistance de miel après évaporation de l'éther et dessiccation à poids constant. C'est un corps neutre doué d'odeur, bien que dépourvu d'essences :

C = 75,79-74,95, H = 10,74-10,50, Az = 0,66-0,67, O = 13,4.
Cendres, 1,2-1,3.

Pour 0,66 d'azote présent, faut-il établir une formule azotée? Dans ce cas la formule serait bien $C^{159}H^{257}AzO^{21}$. Mais ceci ne représente que la réduction moléculaire de l'analyse, et bien peu de présomptions de vérité chimique. Mieux vaut se dire qu'on n'explique pas avec des nombres purs l'état de complexité de ces phénomènes. Considérer 0,66 d'azote comme cendre? On est bien forcé de le faire pour 1,2 p. 100 de matières minérales, et borner son ambition actuelle à prendre le rapport moléculaire des masses importantes de matière qui se trouvent dans la molécule est le mieux.

Dans ce cas, le gros de la substance pour la *loliophylle-3* est représenté par

$$C^{15}H^{24}O^{2}.$$

Ce plastide chimique très désaturé peut se polymériser *n* fois en se combinant à un peu d'azote (0,66) dans le cas présent et à K, P, Cl, Ca... pour devenir un produit naturel spécifique. Il n'en va pas moins que dans ces molécules le grand réservoir de matière est en $C^{15}H^{24}O^{2}$.

Loliophylle-4 $C^{86}H^{155}AzO^{14}$. — Rappelons que l'extractum alcoolique soluble dans l'éther et le pentane a été mis en présence de potasse à $\frac{1}{100}$. Ici, la loliophylle-4 est la partie soluble dans la

potasse. C'est donc une matière à fonction acide, très verte, à tendances cristallines, faibles en solution éthérée. Elle a une légère odeur herbacée.

Analyse :

C = 72,4-71,8, H = 10,9-10,7, Az = 1,22-1,12, O = 15,5-16,4.

Ces valeurs conduisent au rapport moléculaire

$$C^{86}H^{155}AzO^{14}.$$

qui, tiré de l'expérience, pourrait être donné comme formule de la chlorophylle, ou au moins d'une chlorophylle. D'ailleurs, en remontant au mode de préparation, aux exclusions d'impuretés par réactifs, il faut reconnaître que cette chlorophylle possède, dès ses origines, des caractères de pureté exceptionnels. Pour « la chlorophylle », on ne saurait mettre en avant une telle série d'épreuves expérimentales, constituant des obstacles franchis et conduisant à la pureté. Mais il est tant de choses en chimie biologique qu'on ne peut savoir sur analyses, ni trancher d'emblée, que je présenterai en même temps les rapports massifs de matière, décompte fait de l'azote. Le plus simple de ces rapports est $C^6H^{10}O$, mais la matière, décomposable vers 360° en laissant un charbon, paraît plutôt se rapprocher d'un multiple tel que $C^{36}H^{72}O^6$.

Spectres des loliophylle-3 et loliophylle-4. — N'ayant d'autre ambition que de faire avancer la question des chlorophylles, je reconnaîtrais bien volontiers que, s'il y a une différence indiscutable

entre le carbone et l'azote des deux loliophylles, leurs formules ne peuvent caractériser des espèces dont la synthèse fixera seule l'individualité, si cela se fait quelque jour.

Sur quoi fonder des distinctions et des noms dans de telles conditions ? Non pas sur des formules qu'on peut, je le répète, discuter, quel qu'en soit l'auteur, à plusieurs C, H, O près, quand elles dépassent C^{30}. Mais il y a deux faits : la différence de composition matérielle indubitable et le spectre.

Au $\frac{1}{25000}$ les deux loliophylles ont des spectres d'une clarté très différente, mais, ce qui est fondamental, elles ne possèdent plus qu'une bande caractéristique réduite à leur axe, et ces axes, regardés simultanément avec un prisme à réflexion, sont décalés de 7 divisions de l'échelle. Voici les relevés en longueurs d'onde.

Comparaison de *loliophylle-3* et *loliophylle-4* par projection simultanée des spectres au moyen d'un prisme de renvoi :

Solution au $\frac{1}{10000}$ *dans l'alcool.*

	Lol.-3.	Lol.-4.
Commencement du rouge.....	732	752
Première bande très forte....	681-652	710-667
Deuxième bande faible.....	619-604	0-0
Troisième bande très faible...	580-549 ?	580-570 ?
Fin de lumière.....	525	470

Solution au $\frac{1}{25000}$.

Axe de la première bande....	675	697
Axe de la deuxième bande....	655	681

La dissolution poussée au $\frac{1}{50000}$ et au $\frac{1}{100000}$ laisse encore voir les deux bandes réduites à leurs axes, tout à fait décoïncidentes et restant indédoublées.

La *loliophylle-2* touchée par la potasse avait de suite détriplé sa bande fondamentale. Ni les *loliophylle-3* et *loliophylle-4* ne se dédoublent ainsi, leur bande reste seule jusqu'à disparition, mais elle n'occupe pas la même position dans le spectre. Ce sont des radiations différentes. Les *loliophylles-2*, *3*, *4* à grand pouvoir colorant sont donc spectralement distinctes, comme elles le sont chimiquement et vis-à-vis de la solubilité dans les réactifs.

On peut croire que ces *chlorophylles-2*, *3*, *4* de *Lolium* ne sont que des débris de la glaucophylle vivante. Je le pense. Mais ces pièces si diverses n'en sont pas moins les constituants de la glaucophylle ou des glaucophylles à *spectre constant* qui ont vécu dans le *Lolium*, et ces pièces chlorophylliennes diffèrent de celles qui ont une autre origine. De cela je conclus que même « la chlorophylle » vivante n'est pas une. Une glaucophylle vivante n'est pas le protoplasma cellulaire, mais une mosaïque de pièces plus ou moins diverses et abondantes dans la cellule, selon les espèces.

Des 160 grammes de chlorophylles d'un vert intense dont il est parlé plus haut, qui se dissolvent

dans l'alcool et l'éther, le pentane précipite environ 30 grammes d'une matière vert noir possédant les reflets élytroïdes des couleurs industrielles amorphes. Ce précipité a été lavé avec soin au pentane par voie de malaxage; il séjourne quarante-huit heures à l'obscurité dans le pentane. Toutes les garanties de pureté sont données par la filiation des préparations et des solvants. Il n'y a qu'à faire l'analyse. Mais la connaissance de la complexité des questions incite à reprendre, après chaque résultat qui semble fixe, la série des essais par les dissolvants neutres. Cette belle matière verte n'a pas été touchée par la potasse au $\frac{1}{100}$. Cependant elle n'est pas homogène. Insoluble dans le pentane, on observe que l'éther sec en dissout une partie qui désormais restera fixe. Nommons-la *loliophylle-5* (20 grammes) et il reste un résidu, *loliophylle-6* (10 grammes environ).

Loliophylle-5 $C^{52}H^{76}Az^{2}O^{5}$. — C'est une belle matière résinoïde à cassure conchoïdale, paraissant noire; en fait, d'un vert très foncé et pur. Aspect des matières colorantes artificielles.

Analyse, cendres déduites :

C = 71,2-70,9, H = 8,8-8,9, Az = 3,2-3,3, O = 16,8,
Cendres, 2,6.

Ces déterminations, traduites en rapports moléculaires, donnent

$$C^{52}H^{76}Az^{2}O^{9}.$$

Les masses véritablement prépondérantes de matière ont entre elles les rapports

$$C^{59}H^{88}O^{10} \text{ ou } C^{30}H^{44}O^{5}.$$

Je ne prétends pas que les rapports de C, H, O soient prépondérants dans la molécule, mais ils donnent une orientation plus simple des séries chimiques où l'on se trouve :

Spectre au $\frac{1}{10000}$: très obscur ; spectre au $\frac{1}{50000}$:
0-732 **697-631** **615-95** *579-559* **547-519** 497-0.

En étendant de plus en plus d'alcool, on ne voit plus qu'une bande non bifide ni trifide, mais réduite à son axe $\lambda = 662$.

En absence de tout réactif tel que la potasse, en faisant usage des réactifs les plus neutres qu'on ait employés jusqu'à ce jour : l'alcool, l'éther, le pentane, mais en combinant leur action, nous arrivons à une chlorophylle à *quatre* bandes. Tous les éléments précédents du *Lolium* en avaient moins. Par la composition, les propriétés et le spectre, c'est là une nouvelle chlorophylle. Ces chlorophylles enlevées de la plante par l'alcool et que le pentane ne dissout pas sont déjà plus riches en azote et en oxygène ; elles retiennent aussi bien plus de cendres ; elles se rapprochent de saccharoïdes ou amyloïdes plus ou moins azotés. Par elles, comme je l'ai répété, se fait le passage progressif qui, dans la synthèse chlorophyllienne,

établit le va-et-vient entre les essences grasses et les matières qui circuleront dans la sève aqueuse.

Loliophylle-*6* $C^{34}H^{50}Az^{2}O^{10}$. — Bien qu'au début, avant toute séparation, cette chlorophylle fût parfaitement soluble dans l'éther, nous avons vu qu'une partie de ce que le pentane avait isolé se trouve soustraite à l'action dissolvante ou incorporante des autres chlorophylles et reste insoluble dans l'éther même.

Cette chlorophylle, la dernière, avant les extractifs bruns ou incolores si intéressants qui forment la pâte première des chlorophylles ou leur dépouille morte, se rapproche d'eux par sa richesse en oxygène. C'est une matière encore plus avancée que la précédente dans la voie de la saccharification ou dégénérescence amyloïde et des cendres. La *loliophylle-6* est en poudre micro-cristalline d'un vert peu intense, insoluble dans l'éthere ; lle est aussi tout à fait insoluble dans la benzine. Contenant 30,9 p. 100 de cendres, c'est plutôt un sel. Les groupes moléculaires portant des métaux après avoir été dissous et négligeables dans la masse totale se sont détachés comme par déhiscence d'une molécule chlorophyllienne mûre et ont concentré les métaux en eux.

Dans d'autres cendres chlorophylliennes de *Lolium* ou d'autres végétaux traitées par les mêmes appareils, on ne trouve pas de fer. C'est

donc bien au fait que le *Lolium*, entre autres plantes, a une grande affinité biologique pour ce métal qu'on doit de voir à la suite de la calcination de la *loliophylle-6* une cendre rouge-brique. Cette cendre contient surtout de l'oxyde Fe^2O^3 et du carbonate de potassium. Les graminées sont souvent commensales des sources ferrugineuses.

En déduisant les cendres, ce qui revient, sans grande erreur sur l'hydrogène, à analyser l'acide du sel ferro-potassique obtenu, on a

$$C = 63,8\text{-}63,5, \quad H = 7,6\text{-}7,4, \quad Az = 4,4\text{-}4,2, \quad O = 24,2\text{-}24,9.$$

Les rapports moléculaires tirés de ces nombres sont

$$C^{34}H^{50}Az^2O^{10}.$$

C'est encore un pas vers la solubilité dans le suc cellulaire et l'eau. La quantité prépondérante de matière peut se représenter par

$$C^{17}H^{25}O^5.$$

Spectre. — On ne peut dissoudre cette chlorophylle que dans l'acide acétique glacial.

La solution est brune pour l'œil. Je ne voudrais pas affirmer la présence d'un spectre spécifique. On observe les bandes 678-633 et 608-597. Est-ce là un reste de pouvoir absorbant de la matière, ou, lors de sa séparation, cette loliophylle s'est-elle teinte avec un peu de loliophylle-5. La similitude des bandes me porte à croire cela. D'autre part,

le pouvoir colorant en teinte brune est assez grand pour qu'on puisse croire à la substance deux bandes dans la molécule.

Tableau récapitulatif des extraits verts de *Lolium perenne* tirés de la plante par CS^2 puis C^2H^6O.

I. *Extrait sulfocarbonique.*

1. Loliol.....	Cire blanche non azotée..	$C^{16}H^{34}O$
2. Loliophylle-1.	Pigment vert.....	$C^{129}H^{214}AzO^{14}$
3. Loliophylle-2.	Pigment vert.....	$C^{28}H^{41}AzO^{5}$
4. Acide lolique.	Incolore teint.....	$C^{14}H^{24}O^{2}$

II. *Extrait alcoolique.*

5. Loliophylle-3.	Pigment vert.....	$C^{159}H^{257}AzO^{21}$
6. Loliophylle-4.	Pigment vert.....	$C^{86}H^{155}AzO^{14}$
7. Loliophylle-5.	Pigment vert.....	$C^{52}H^{76}Az^{2}O^{9}$
8. Loliophylle-6.	Pigment brun...	$C^{34}H^{50}Az^{2}O^{10}$

Le rapport $\frac{C}{O}$ pour les loliophylles-1, 2, 3,... est : 9,2 et 5,6 pour celles dissoutes primitivement par CS^2.

On a : 7, 5, 6, 1, 5, 8, 3, 3, 4 pour les quatre séparées de l'extrait alcoolique. On perçoit nettement l'accumulation de l'oxygène dans les formules. L'azote y augmente également vite.

Rappelons qu'à considérer le seul rapport $\frac{C}{O}$ il est 9 pour l'acide stéarique et 1 pour le glucose.

Il y a donc des chlorophylles grasses, celles que le sulfure de carbone enlève, qui peuvent intervenir dans l'état de vie pour la synthèse des graisses avec lesquelles elles peuvent entrer en

contact et des chlorophylles tendant vers les états glucosiques et assez hydroxylées pour pouvoir entrer en relation avec les amyloïdes et l'eau. Là sont la variation et la graduation des choses qui, dans tous les milieux, assurent le fonctionnement complexe de la vie.

Le gazon (*Lolium perenne*) est riche en extrait et cendres. En effet, $6^{kg},500$ de ces feuilles, après avoir été épuisées par le sulfure de carbone, ont été épuisées de nouveau par de l'alcool à 95°. Les teintures laissent déposer 70 grammes de cristaux formés presque exclusivement de $AzO^3K + KCl$. Cela ferait déjà 1 p. 100 de la feuille sèche, mais les extraits en retiennent beaucoup. Ce *Lolium* est donc remarquablement consommateur de K, Az, Cl.

Les extraits montent à 500 grammes environ. Ils brûlent en formant un champignon léger extrêmement volumineux et répandent l'odeur spéciale que dégagent les chlorophylles et les combustions d'herbes dans les champs. La cendre des extraits est très riche en KCl ; AzO^3 a disparu par la combustion et se trouve remplacé par CO^3K^2, comme on pouvait s'y attendre. La partie insoluble des cendres d'extrait est remarquablement pauvre en P^2O^5, comme les cristaux ci-dessus et les portions solubles. Il n'y a pas à rechercher les phosphates ; le molybdate n'en montre que des traces. Il est remarquable de constater beaucoup de *fer* ; bien que l'appareil

extracteur fût en fer *galvanisé*, d'autres extraits sont loin d'être aussi ferrugineux provenant du même appareil. On constate de l'alumine. Ces matières sont assez contestées dans les extraits chlorophylliens. Le reste est Ca et Mg.

Je rappelle que le *Chenopodium quinoa* traité dans les mêmes appareils ne contenait pas de fer, mais des quantités surprenantes de phosphate de potassium pur.

D'ailleurs, bien des graminées vivent dans des sources ferrugineuses. Les équisétacées se chargent en silice ; quelques *Viola* (*Viola calaminaria*) prennent du zinc. Il n'y a pas « la chlorophylle » et les chlorophylles se saturent des éléments qui leur conviennent. Afin de connaître le pouvoir de saturation spécifique, il faudrait remonter l'arbre généalogique des espèces et savoir dans quel bassin géologique, chargé de minéraux prépondérants, elles sont nées dans un lointain passé.

CHAPITRE V

ÉTUDE CHIMIQUE DU CHANVRE

I. ***Étude des chlorophylles solubles dans le sulfure de carbone.*** — A l'époque de la floraison on a cueilli 50 kilogrammes de plante (*Cannabis sativa*) pour les sécher à l'ombre dans un grenier. La dessiccation est achevée à 40° dans l'obscurité et la feuille friable réduite en poudre grossière sur un crible. C'est cette poudre qui a été épuisée par le sulfure de carbone jusqu'à ce que le dissolvant sorte incolore. Cela a lieu après cinq macérations environ. De la sorte, ayant chassé le sulfure par distillation, on obtient un extrait vert solide cireux qu'on malaxe avec de l'alcool froid. Il reste un résidu, représentant environ les trois quarts de la masse totale, qu'il est possible de décolorer complètement par une ébullition prolongée avec du noir animal et de l'alcool au réfrigérant à reflux. C'est une de ces nombreuses matières cristallines cireuses, comme il m'est souvent arrivé d'en décrire (chapitre des *Cires*).

Cannabinol. — Celle-ci, en particulier, donne à l'analyse :

$$C = 80,79\text{-}80,90, \qquad H = 13,40\text{-}13,30, \qquad O = 5,8.$$

La formule correspondante $C^{19}H^{38}O$ est du type $C^nH^{2n+1}OH$; elle exige $C = 80,85$, $H = 13,47$.

Cannabiphylle-1.— Les teintures alcooliques très vertes sont distillées ; le résidu est repris par de l'éther qui laisse un peu d'extrait brun et du cannabinol. Après avoir chassé l'éther, on reprend cette chlorophylle par du pentane C^5H^{12} ; d'abord, il y a incorporation, mais un grand excès de pentane précipite une chlorophylle exempte des huiles, graisses et acides gras que le pentane retiendrait dissous. On répète la purification une seconde fois et on a, après dessiccation à poids constant dans le vide, une chlorophylle extrêmement colorante, molle et renfermant :

$$C = 73,5\text{-}73,2\text{-}73,4, \quad H = 9,5\text{-}9,2\text{-}9,3, \quad Az = 0,40\text{-}0,40, \quad O = 17,0.$$

Si l'on veut, selon la coutume, exprimer ces faits en formule, on arrive à l'expression

$$C^{203}H^{310}AzO^{35}.$$

En négligeant l'azote très peu abondant, la masse principale de matière s'exprime plus simplement par

$$C^{40}H^{62}O^6 \quad \text{ou} \quad C^{20}H^{32}O^3,$$

car il est puéril, avec ces poids, de préciser à CH^2 près.

Spectre. — En solution sulfocarbonique, on n'observe que trois bandes :

$\lambda =$ **684-645.** **622.602,** *580-556,* 531-0.

Cannabiphylle-2 $C^{28}H^{42}O^3$. — Une grande portion de matière, 70 grammes environ, reste soluble dans le pentane qu'on distille. Elle n'a pas les caractères de pureté de la précédente. On agite cela avec de la potasse à 1 p. 100, afin qu'il n'y ait plus d'acides libres, puis on enlève à l'éther la matière neutre ou basique qui ne se dissout pas ; après dessiccation à poids constant, c'est une matière d'un vert jaunâtre à dichroïsme rouge (50 grammes environ). — *Analyse :*

C = 78,9-78,5, H = 10,3-10,1, Az = 0,10-0,10, O = 11,1.

Dans les calculs, 0,10 d'azote apparaît à l'état de millièmes, ordre de mesure dépassant de beaucoup la certitude des analyses des meilleurs auteurs, je le répète souvent. Dès lors, il est peu intéressant d'écrire l'analyse au degré de grandeur moléculaire qu'exigerait cette infime quantité d'azote, bien qu'il y ait lieu de penser que ce peu d'azote joue un rôle. En négligeant cet élément dans une première approximation, la cannabiphylle-2 devient simplement

$$C^{19}H^{30}O^2.$$

Et peut-être contient-elle non pas des acides, mais des glycérides à l'état de mélanges. J'en doute après l'avoir travaillée au point de vue de la saponification, et en tout cas elle contient une espèce spectrale.

Spectre en solution CS^2.

λ au $\frac{1}{400}$.	λ au $\frac{1}{1000}$.	λ au $\frac{1}{10000}$.	
1. 690-643	1. 681-650	1. 672-662	Axe = 667, pour la bande la plus stable.
2. 621-604	2. 626-602	2. Rien.	
3. 580-564	3. 580-556	3. Rien.	

Cette chlorophylle à consistance d'huile de ricin paraît posséder une odeur propre de chanvre. Elle ne doit pas cette odeur à une huile essentielle légère, car la vapeur d'eau n'en entraîne pas. Mais, abstraction faite du peu d'azote contenu, il faut remarquer que cette matière a la composition d'une graisse telle que l'axonge (C = 79 ; H = 11 ; O = 10).

Cependant je ne pense pas qu'il y ait autre chose qu'une coïncidence approximative de composition. Il est douteux qu'une matière donnant lieu à une absorption au $\frac{1}{10\,000}$ soit colorée à ce point par un peu d'une chlorophylle étrangère. L'analyse chimique élémentaire est impuissante à fixer par elle-même les formules *élevées*, deux corps distincts ayant entre eux une différence de composition plus petite que les

erreurs d'analyse des méthodes actuelles. Nous ne pouvons affirmer que la graisse stéarique, la tristéarine $C^{57}H^{113}O^{6}$, possède bien cette formule que parce qu'on a isolé les pièces simples qui la constituent. En effet, la formule voisine $C^{56}H^{111}O^{6}$ donne pratiquement les mêmes nombres :

$C^{57}H^{113}O^{6}$	C = 76,59	$C^{56}H^{111}O^{6}$	C = 76,45
	H = 12,65		H = 12,62
	O = 10,75		O = 10,92
	99,99		99,99

L'analyse de la cannabiphylle-2, en négligeant l'azote très faible, conduit à la formule comparable

$$C^{57}H^{90}O^{6}$$

d'une graisse moins saturée. Cela est possible. Mais provisoirement on arrive, comme il vient d'être dit, à la formule $C^{19}H^{30}O^{2}$.

	Calculé.	Trouvé.
C^{19}.....	C = 78,6	78,5
H^{30}.....	H = 10,3	10,3
O^{2}.....	O = 11,0	10,2

cette formule étant celle du noyau fondamental qui, plus ou moins polymérisé, se relie à 0,10 d'azote afin de constituer une matière verte.

Cette préférence que j'ai pour une formule simple a la raison que voici :

La cannabiphylle-2, chauffée, se décolore vers 150. Entre 250 et 300 dans le vide (Hg = 710), presque toute la matière distille. Autour de 275° est le

maximum ; une huile incolore ruisselle abondamment. Ce corps n'est pas aisé à purifier sur les 30 grammes que j'ai obtenus ; chaud, il noircit à l'air. Toujours il se polymérise en résine quand on le redistille. Mais l'azote en quantité minime ayant disparu, il est douteux, d'après ce qui vient d'être dit, que la formule ne soit pas $C^{19}H^{30}O^{2}$. Cette curieuse matière est soluble dans la potasse ; elle réduit l'azotate d'argent ammonio-potassique en formant miroir. Est-ce une aldéhyde phénol ou un diphénol ?

Seulement avec de la matière en abondance on pourra le savoir. La saveur brûlante de l'huile distillée contraste avec le goût nul de la cannabiphylle-2. Cette saveur produit l'effet de la racine de kawa : elle engourdit la langue. L'odeur rappelle toujours le chanvre.

Cannabiphylle-3. — La potasse à 1 p. 100 dissout une portion de ces chlorophylles solubles dans le pentane, environ 20 grammes d'une matière très colorante, presque noire, se prenant en masse cristalloïde molle, à la façon de certains acides gras élevés.

Voici l'analyse :

$$C = 75{,}09\text{-}74{,}97, \quad H = 10{,}13\text{-}10{,}10, \quad Az = 0{,}2, \quad O = 14{,}7.$$

L'azote a été dosé par deux méthodes : Dumas et Kjeldahl.

Bien que l'azote, 0,2 p. 100, soit deux fois plus

fort que dans l'analyse précédente et qu'il joue probablement un rôle, je me bornerai à donner les rapports moléculaires des matières principales. On arrive ainsi à

$$C^{36}H^{58}O^{5}.$$

Spectre.

$\frac{1}{1000}$.	$\frac{1}{10000}$.
$\lambda = 707\text{-}608$	$\lambda = 681\text{-}667$: axe $= 674$
$\lambda = 572\text{-}559$: axe $= 543$	0

D'après la solubilité dans la potasse, l'analyse et la faible teneur en azote, on peut se prononcer en faveur d'un acide gras sali par les chlorophylles.

La cannabiphylle-2 serait une graisse insoluble, un glycéride azoté, et la cannabiphylle-3, de composition différente, serait-elle un acide gras teint?

En m'appuyant sur les considérations précédentes, je ne le crois pas. Une vague analogie de composition avec les acides gras ne prouve rien en chimie biologique, où les isoméries sont innombrables. En plus, il faudrait tenir 0,2 d'azote pour une impureté certaine, alors que toutes les chlorophylles se font remarquer par une basse teneur en azote, fait sur lequel j'insiste pour la première fois parce qu'il est un caractère de groupe. La cannabiphylle-3 est bien une espèce chimique et assurément une chlorophylle, chlorophylle morte certainement; pièce verte de la molécule agissant pendant la vie dans le protoplasma du grain chlorophyllien, cela

est non moins certain. C'est comme un soldat mort parmi ceux qui contribuaient à un moment à fournir un bataillon. Une comparaison expérimentale vaut mieux que ces images. Il suffit de comparer les spectres, mais encore peut-on discuter sur la proximité des valeurs en λ pour des bandes floues ou peu intenses. Ainsi les choses ont été rendues incontestables par projection simultanée.

Les cannabiphylles-1 et 2 ont été dissoutes aux mêmes concentrations, dans le même liquide, dans des tubes de même longueur et projetées ensemble sur la fente d'un spectroscope de façon à superposer les deux dans un même champ. Dans ces conditions bien définies, les deux spectres *ne coïncident pas*.

Ce ne peut donc pas être la chlorophylle qui se trouve mélangée à une graisse ou à un acide gras et les verdit. La cannabiphylle-2 et la cannabiphylle-3, qui ont un pouvoir colorant visible au delà du $\frac{1}{10\,000}$, ont en outre le pouvoir d'absorber des groupes de radiations différentes. A ce point de vue capital des spectres, elles sont donc distinctes, sans compter les analyses et les divers contrastes de solubilité.

II. ***Étude des chlorophylles de chanvre solubles dans l'alcool.*** — Les feuilles de chanvre épuisées au sulfure de carbone jusqu'à ce que

celui-ci n'enlève rien de coloré retiennent encore des chlorophylles, sans doute insolubles dans ce solvant ou engagées dans une teinture ou une combinaison d'où il ne peut les séparer. Ces feuilles sont assurément privées des cires, des huiles, des graisses, du carottène, des essences, etc., que le sulfure de carbone en grandes masses peut dissoudre. On les lessive alors avec de l'alcool froid à 94° jusqu'à décoloration des feuilles. Après expulsion de l'alcool, on a 215 grammes d'extrait solide vert, plus des extraits bruns solubles dans l'eau. L'éther dissout toute la substance verte disponible et ne laisse que des *matières extractives brunes* complexes. On chasse l'éther comme de coutume.

Cannabiphylle-4. — La masse verte abandonnée par l'éther est incorporée à du pentane et il faut peu de ce dissolvant éminemment neutre pour que la plus grande portion de la chlorophylle se précipite; on en a, après lavage au pentane, environ 100 grammes.

Elle est d'apparence cristalloïde ; après dessiccation, la matière est d'un vert noir. Cassante, elle peut se pulvériser, mais reste très hygroscopique. On ne peut ici soupçonner la présence d'aucune matière de la nature des graisses après le lessivage au sulfure de carbone ; après la dissolution très facile dans l'éther sec, les sucres, gommes, acides végétaux et sucs solubles dans l'eau sont exclus. Le groupe des chlorophylles que je m'efforce de

constituer a dans la vie des attributions spéciales ; aussi n'est-il pas surprenant de lui voir des propriétés exclusives et caractéristiques en regard du jeu des dissolvants, de l'analyse des spectres et des espèces. On ne pourrait se refuser à ces études que par coutume et pendant un temps assez court.

Le sulfure de carbone, dissolvant des carbures et des matières grasses, nous avait fourni des chlorophylles « d'ordre gras ». Il a fallu discuter leur identité.

L'alcool venant après, nous place dans les milieux qu'il dissout de préférence. Les chlorophylles qu'il donne ne sont plus graisseuses, mais très oxhydrylées. Pour caractériser l'espèce, fixer une identité, il faut se défier d'une autre classe d'impuretés.

La cannabiphylle-4 contient :

$$C = 59,6\text{-}58,9, \quad H = 8,4\text{-}8,2, \quad Az = 2,85\text{-}2,93, \quad O = 29,2\text{-}30,0.$$

Je crois toujours que l'étendue de nos connaissances actuelles ne permet plus d'exprimer de telles compositions par des formules brutes, tant qu'on n'a pas fait l'analyse moléculaire des groupes constituants et surtout leur synthèse. Cependant, pour résumer aux yeux les rapports numériques d'atomes et permettre de les comparer d'aussi près que possible, je n'hésite pas à calculer ces formules. Sous ces réserves, la cannabiphylle-4 est

$$C^{24}H^{41}AzO^{9}.$$

Et ainsi nous marchons vers les composés vivants solubles dans l'eau.

La cannabiphylle-4 a cinq bandes d'absorption évaluées en λ.

$\frac{1}{5000}$.	$\frac{1}{10000}$.	$\frac{1}{50000}$.	$\frac{1}{100000}$.	AXES.
700-598	693-647	675-659	672-657	664 [1]
	622-604	0	0	613
577-563	577-564	0	0	570
548-537	549-541	0	0	545
	524-596	0	0	510

La cannabiphylle-4 ne distille pas ; elle charbonne en un champignon volumineux sentant cette odeur si particulière aux herbes qu'on brûle dans les champs, et c'est là un fait bien caractéristique pour les chlorophylles.

La cannabiphylle-4 extraite de matières épuisées au sulfure de carbone, s'étant dissoute dans l'éther sec et se montrant insoluble dans le pentane, peut être analysée avec sûreté, et son spectre différent des précédents, plus simples, achève de la définir.

Dans la suite de ce travail, ce que le pentane a retenu en dissolution est exempt d'hydrocarbures et de graisses assurément de par son origine. Mais il exige d'autres recherches. Soluble dans l'alcool, l'éther, le pentane et (maintenant qu'il est délié de la cellule) dans le sulfure de carbone, je

1. Celui-ci sur une solution au $\frac{1}{200000}$, les autres en cherchant la concentration et la longueur nécessaires.

n'ai pas de preuves à avancer de la pureté spécifique dans une option des solubilités qui n'existe pas.

L'habitude de manier ces substances me donne la conviction personnelle qu'il y a là une espèce, mais on ne doit pas chercher à faire accepter un sentiment. Il n'y a pas lieu, dès lors, de faire des analyses ; plus loin j'étudierai les produits de dédoublement et me borne à relever le spectre.

	$\frac{1}{400}$.	$\frac{1}{1000}$.	$\frac{1}{10000}$.	AXES.
λ	707-652	684-645	669-655	662
λ	626-608	624-602		608 [1]

Le pentane distillé, il reste environ 80 grammes de matière qu'on agite avec de la potasse au $\frac{1}{100}$ en enlevant par l'éther, sur cette solution alcaline, la matière neutre ou basique qu'elle ne dissout pas. Dès à présent désignons cette matière insoluble dans les alcalis par *cannabiphylle-5*. La solution alcaline verte saturée par un acide étendu laisse prendre à l'éther la *cannabiphylle-6*.

Cannabiphylle-5. — A l'état sec, cette matière est épaisse, visqueuse, d'un vert un peu jaune, bien qu'exempte de carottène ou autres pigments jaunes solubles dans le sulfure de carbone, bien que provenant d'un extrait alcoolique parfaitement

1. Dilution limite.

vert foncé. C'est une matière neutre exempte d'alcaloïdes. Son aspect de baume à pouvoir colorant intense, son pouvoir réducteur des sels d'argent ammonio-potassiques, sa composition et son spectre en font une chlorophylle.

L'odeur rappelle le chanvre. — *Analyse :*

C = 77,4-77,7, H = 10,7-10,6, Az = 0,71-0,80, O = 11,2-10,9.

Pour traduire en formule brute ces chiffres, il faudrait écrire :

$$C^{130}H^{210}AzO^{14}$$

et la marche vers l'état soluble dans les sucs cellulaires s'accentue. Ce ne sont plus des chlorophylles en relation avec le travail des graisses et des essences.

Pour faire figurer dans les albumines le peu de soufre qui s'y trouve, de 0,3 p. 100 à 2,3 p. 100, on peut arriver à des formules telles que

$$C^{250}H^{400}Az^{67}O^{21}S^{2}$$

et aussi à d'autres de beaucoup plus élevées. Mais en considérant la dislocation d'une albumine par les alcalis, comme l'a fait Schützenberger, ou par la fermentation putride, comme l'ont fait A. Gautier et A. Étard, on est amené à penser qu'autour d'une molécule azotée s'accumulent de nombreuses pièces peu azotées, comme dans une zooglée moléculaire. Je prends la liberté de mettre en avant cette hypothèse que de faibles quantités d'azote

indispensables pour constituer une espèce organique, surtout d'origine organisée, ne doivent pas nécessairement être exprimées par des formules chimiques moléculaires.

Il n'y a pas d'acier sans une trace d'impureté nécessaire : le carbone. Peut-on dire qu'un acier à 0,5 p. 100 de carbone est un corps de formule $Fe^{45}C$? L'oxyde de thorium ThO^2, qui a la propriété d'être *luminescent* exactement comme une chlorophylle est absorbante, ne prend cette propriété que s'il contient 0,5 p. 100 de Ce^2O^3. Faut-il dire qu'on a alors une combinaison régulière $(ThO^2)^{38\,000}(Ce^2O^3)^1$?

Si cela est, ce n'est pas de la chimie ; il faudrait aborder la physique moléculaire, mais le faire sérieusement par les procédés inhérents à cette science.

En présence des actions produites dans la chimie du sang par des traces de chaux (Peckelharing), dans celle des oxydations végétales par des traces de manganèse (G. Bertrand), par d'autres métaux, dans toute la chimie vivante par des traces de diastases, de toxines, de vaccins, de tous ces détonateurs qu'on nomme *ions*, *électrons* et sont les minimes facteurs indispensables qui ordonnent l'action des dualités massives. Ces minimes facteurs sont les molécules neutres qui décident si les masses l'emporteront vers la basicité cathodique ou l'acidité anodique, les seules grandes

fonctions de la chimie générale et de la vie. On ne peut songer à élever sans contrôle précis d'une façon indéfinie les formules des matériaux biologiques ou même organiques.

Pour ces raisons je n'attacherai pas une importance notable à ma formule $C^{130}H^{210}AzO^{14}$, alors même que les méthodes d'analyse et une habileté exceptionnelle me permettraient de l'affirmer à un CH^2 près. Bien qu'il joue un rôle capital, je vais, pour un instant, considérer comme nul cet azote (0,75). En le prenant pour une impureté, pour une cendre, la masse principale de matière se trouverait dans les rapports exprimés par une formule approximative telle que

$$C^{18}H^{30}O^2.$$

Le rapport expérimental indique une forte désaturation. C'est en quelque sorte la pâte de la formule prête à recevoir le levain azoté.

Pour une première approximation, quelle peut être la nature de cette chlorophylle ? L'azote groupe-t-il en réalité autour de lui de véritables radicaux gras désaturés ? ou des molécules azotées peu complexes et peu stables lui donnent-elles la couleur, mobiles pendant la vie, fixées après la mort ? C'est là un problème ébauché de la constitution d'une chlorophylle définie. Voici la solution partielle à laquelle on peut arriver.

La **cannabiphylle-5**, chauffée dans un ballon,

perd un peu de bases, et, ayant l'odeur vireuse des hydropyridiques, de l'ammoniaque et des amines réduisant AgKAz à miroir, puis entre 160° et 250° qui est une température de pyrogénation, il distille une huile brune qui se solidifie en cristallisant et présente toutes les apparences d'un acide gras élevé, partie redistillable, partie polymérisable. Cet acide se dissout presque totalement dans la potasse étendue en donnant une solution savonneuse qui mousse abondamment par agitation. Il n'est pas douteux qu'en opérant plus en grand on n'arrive à isoler des acides purs, à les connaître et par suite à fixer la constitution du principal facteur de cette chlorophylle.

A côté des chiffres que j'ai expérimentalement déterminés et qui, par nature, restent, ces considérations peuvent aider à la recherche, mais sont à la merci du progrès.

Spectres en λ pour une longueur constante et un même dissolvant :

$\frac{1}{5000}$.	$\frac{1}{10000}$.	$\frac{1}{100000}$.	AXES.
687-638	684-650	662	662
619-604	622-601	0	616
578-558	580-558	0	569
543 (?)	548-543	0	545

Cannabiphylle-6. — A l'état sec, on a une matière très verte, noire, en morceaux. La consistance est celle de la cire à cacheter un peu chaude. Ce corps

à fonction acide reste amorphe quoi qu'on fasse. — *Analyse :*

C = 71,5-71,3, H = 9,4-9,7, Az = 1,65-1,66, O = 17,5.

Ces chiffres réels réduits en rapports moléculaires s'expriment par un minimum de :

$$C^{53}H^{85}AzO^{10}.$$

A supposer qu'on veuille négliger l'azote, la partie massive de la matière correspondrait sensiblement à

$$C^{16}H^{26}O^{3}.$$

Nous voici bien loin des chlorophylles-graisses.

Nous nous rapprochons du rapport artificiel C^5H^7O ; la chlorophylle-graisse travaillant dans les milieux élevés en carbone devient maintenant la chlorophylle amyloïde, élevée sans doute, mais pouvant entrer en communication avec le suc cellulaire aqueux, ainsi que nous l'avons signalé dans la partie théorique. La vie est continue, — *non facit saltum* ; — des chlorophylles travaillent pour les milieux gras ou les huiles essentielles, d'autres agissent du côté de la synthèse aqueuse des sucres, des alcaloïdes et des extraits solubles dans l'eau. La continuité vivante s'établit ainsi d'une part vers la graisse ou l'essence, d'autre part vers l'eau.

Spectre en λ de la cannabiphylle-6.

$\frac{1}{5000}$.	$\frac{1}{10000}$.	$\frac{1}{50000}$.	AXES.
717-631	717-631	687-657	672
		647-628	637,5
	580-564	0	572
	556-546	0	553
	525-497	0	513

CHAPITRE VI

ÉTUDE CHIMIQUE DE LA FOUGÈRE

I. ***Étude des chlorophylles solubles dans le sulfure de carbone.*** — La fougère du commerce (*Aspidium filix fœmina*), en raison de son abondance et de la facilité de la récolte, présente toutes les garanties d'une espèce pure. De plus, pour ce produit de droguerie d'aspect constant, la dessiccation se fait avec les soins nécessaires pour éviter les fermentations et la décoloration. On peut donc compter sur une source abondante de chlorophylles bien définies, telles qu'elles subsistent après la mort, la cessation des actions diastasiques d'hydrogénation, d'oxydation ou autres.

Extraction et rendement. — Il a été pris $9^{kg},500$ de parenchyme foliacé sec, débarrassé des fortes nervures et réduit par frottement sur tamis en poudre comparable à du son. Cette poudre verte a été épuisée par cinq doses de sulfure de carbone sec, soit 100 kilogrammes de solvant des graisses. Les derniers liquides de lessivage ne laissent pas de résidu pondérable. Dans ces con-

ditions, on a obtenu 135 grammes d'un extrait solide vert foncé. La plante sèche rend 1,42 p. 100 d'extrait sulfocarbonique, supposée fraîche; avec 80 p. 100 d'eau elle ne rendrait plus que 0,30 p. 100, soit *3 millièmes*. Après cela, l'épuisement à l'alcool enlève comme de coutume des extraits organiques et salins sur lesquels on peut écrémer très facilement et d'un seul morceau un disque gras très vert pesant 500 grammes, soit 1,9 p. 100 du poids sec ou 0,4 p. 100 de la plante fraîche. Au total, une plante travaille avec la dose d'excitants colorés très faible que voici :

		Plante verte.	Plante sèche.
Groupe sulfocarbonique.	Cire incolore..	0,10	0,55
	Chlorophylles.	0,20	0,87
		0,30	1,42
Groupe alcoolique.	Chlorophylles.	0,40	1,90
		0,70	3,32

Avec moins de 10 millièmes, la plante transforme sans relâche les amyloïdes, les protoplasmides et les graisses.

Extrait sulfocarbonique. — Les 135 grammes d'extrait vert mentionnés plus haut, malaxés avec de l'alcool à 95°, laissent 50 grammes d'une cire qu'on décolore en solution dans l'éther acétique au moyen du noir animal. On obtient de petits cristaux incolores feutrés d'aspidiol $(C^{16}H^{32}O)^n$.

C = 80,3-79,8, H = 13,2-13,1, Az = 0,0.

Les eaux mères de l'aspidiol sont débarrassées d'alcool dans le vide et reprises par du pentane qui dissout de la matière verte, mais laisse un brai cristallin jaune très colorant donnant les réactions du carottène. De là vient, je pense, le vert clair des fougères, vert lavé de jaune, et l'altérabilité de son extrait chlorophyllien brut.

Aspidiophylle-1. — Cette matière très verte au $\frac{1}{50000}$ est une espèce. Son état balsamique presque fluide n'en permet pas une caractérisation tout à fait rigoureuse. Comme dans le cas des autres chlorophylles, la teneur en azote est faible, et pour ce premier groupe la nature de la matière est celle d'une graisse :

C = 74,7-74,3, H = 10,5-10,3, Az = 0,40-0,35, O = 15,3, Cendres = 0,04.

Rapports atomiques usuels : $C^{208}H^{347}AzO^{32}$.

En écartant l'azote pour les raisons que nous avons déjà répétées, il vient une formule voisine de $C^{13}H^{22}O^{2}$.

Chauffée jusqu'à 250° dans le vide, la matière reste verte, mais bientôt se détruit en distillant presque totalement. Les acides gras en partie solides, qui passent en même temps qu'un peu d'acroléine, peuvent être redistillés à la pression normale vers 360. Solubles dans la potasse avec

formation de savons, ils ne réduisent pas les sels d'argent ammoniacaux.

Ainsi, par une première dissection, on commence à se faire une idée de ce que sont les chlorophylles du groupe gras.

Le spectre est relativement simple dans cette espèce.

On a d'abord $\lambda = 667$, puis 507 et 479 comme axes.

On a affirmé que le noyau azoté ultime des chlorophylles était de nature pyrrolique. Je puis dire à mon tour, sans parler autrement de ce noyau, que les chlorophylles solubles dans le sulfure de carbone sont pour les 90 centièmes faites d'acides gras qui fixent de l'azote, puis des (OH). Elles deviennent alors solubles dans l'eau et se desquament dans le milieu cellulaire.

A la question de savoir si, dans ces conditions, la matière étudiée ne serait pas de la graisse teinte par un peu de « chlorophylle », il est aisé de répondre que les chlorophylles d'autres végétaux et démontrées exemptes de graisses, insolubles d'ailleurs dans le pentane, ont rendu également de grandes quantités d'acides gras à la distillation sèche.

En outre, les chlorophylles insolubles dans l'éther et le sulfure de carbone, non suspectes de contenir des graisses, présentent un spectre dont le pouvoir colorant par dilution n'est pas supérieur

à celui qui nous occupe. L'aspidiophylle-1 grasse est absorbante au $\frac{1}{100000}$, ce que ne fait pas une matière teinte.

II. ***Étude des chlorophylles solubles dans l'alcool.*** — Le deuxième groupe de chlorophylles de fougère, celui qui résiste à l'extraction sulfocarbonique et se trouve complètement dégagé par l'alcool, est totalement soluble dans l'éther sec. Il faut bien reconnaître que ce sont là des caractères d'espèce. L'éther laisse un résidu en pâte ferme pesant 500 grammes, soit 1,9 p. 100 de la matière sèche.

La nouvelle masse chlorophyllienne, si l'on n'en avait que quelques grammes, serait probablement prise pour une espèce, tant sa coloration est intense, et aussi par suite de la difficulté d'entreprendre un travail de séparation avec peu de matière.

Dans le cas présent, le tout a été incorporé à du pentane bien rectifié; tout paraît se dissoudre, mais, en ajoutant un grand excès de pentane, il se fait un précipité net qui est malaxé avec ce solvant. Après un lavage suffisant, le précipité est redissous dans de l'éther et la solution évaporée après filtration.

Finalement, on sèche dans le vide et il reste 35 grammes, soit 0,4 p. 100 de la plante sèche,

d'une substance à cassure conchoïdale, sèche, brillante comme du brai, sentant le cuir tanné. On retrouve ici l'éclat résineux des matières colorantes. Un mince enduit de cette matière sur une capsule est resté exposé pendant sept mois à la lumière et à l'atmosphère du laboratoire sans changer. L'acide sulfurique concentré dissout cette chlorophylle et l'eau précipite de la solution des flocons d'un beau vert. Insoluble dans la potasse, plus dense que l'eau, elle réduit le nitrate d'argent ammoniaco-potassique. La fusion se fait comme celle de la cire à cacheter.

La calcination directe montre que, malgré son passage à travers une solution dans le pentane (avant précipitation par un grand excès) et dans l'éther, la nouvelle matière est riche en éléments métalliques, car il y a 3,95 p. 100 de cendres noires formées surtout d'oxyde de cuivre. Ce cuivre peut provenir de l'appareil extracteur en fer avec garnitures en cuivre ou bronze ; cependant d'autres chlorophylles préparées de même ne m'ont pas donné ce résultat. Il est d'ailleurs connu que les végétaux contiennent très souvent du cuivre. En outre, cette cendre renferme du potassium et du phosphore précipitant abondamment et que les traitements n'ont pu amener. Pas de fer ni de magnésium. Véritablement ces molécules organiques très complexes sortant de matières ayant vécu portent encore la trace de la vie et devraient

plutôt s'appeler des *matières organoïdes* que des *matières organiques*.

Analyse, cendres déduites :

C = 71,7-72,0, H = 7,8-8,1, Az = 3,64-3,53, O = 16,9.

Ces nombres conduisent aux rapports atomiques suivants :

$$C^{120}H^{160}Az^{5}O^{21}.$$

Le spectre a été vu en solution sulfocarbonique sur une longueur de $0^{m},15$. A la concentration de $\frac{1}{10000}$ il est possible de voir une bande, $\lambda = 578$-546, trop faible pour être perçue en liqueur étendue et disparaissant dans l'obscurité des solutions concentrées. Au $\frac{1}{25000}$ on relève $\lambda = 710$-631 et $\lambda = 619$-601; $\lambda = 535$-503. Donc quatre bandes. En poursuivant la dilution, la matière est tellement colorante qu'au $\frac{1}{1000000}$ on voit encore nettement la bande principale réduite à une ligne qui est son axe : $\lambda = 664$.

Dans ces spectres, on n'observe que les bandes obscures, mais les parties qui devraient être lumineuses sont plus ou moins transformées et, pour voir que deux spectres sont différents, il convient d'observer sur les solutions très concentrées la couleur des fenêtres claires qui subsistent. De plus, avec des solutions amenées soit au même

titre, soit à la même teinte apparente, on peut, avec un prisme, projeter simultanément deux spectres sur la fente du spectromètre et voir s'ils coïncident en tout point.

Les deux chlorophylles qui viennent d'être décrites présentent des différences. La première n'a que trois bandes, la seconde quatre. La limite de visibilité des deux spectres est fort différente. Dans les chlorophylles de la fougère, la bande fondamentale du rouge ne se subdivise pas en plusieurs composants sensiblement linéaires, ainsi que dans le *Lolium* ; à la limite d'extension, il ne reste pour elles qu'une ligne axe $\lambda = 664$.

Aspidiophylle-3. — Dans le travail précédent, le pentane n'a pas précipité toute la matière verte ; ni le froid ni un excès de précipitant ne provoquent plus de dépôt. Il reste à distiller le pentane et sécher le résidu. On obtient de la sorte une matière d'un vert intense, amorphe, ayant la consistance d'un baume et sentant le cuir. Il ne peut plus ici être question de graisses ou cires, les feuilles ayant été totalement lessivées au sulfure de carbone. La matière restée *soluble dans le pentane* contient 1,5 p. 100 de cendres noires cuivriques. L'analyse, cendres déduites, donne :

$$C = 68{,}8\text{-}69{,}4, \qquad H = 9{,}0\text{-}9{,}4, \qquad Az = 0{,}78\text{-}0{,}69.$$

Ce qui fait, en rapports atomiques, $C^{108}H^{173}O^{24}Az^{10}$. Je ne commente pas autrement ces chiffres con-

vergeant vers les états solubles dans le suc cellulaire, la vie dans l'eau.

III. ***Annexe relative aux études chimiques de la fougère.*** — *Cendres.* — Dans l'épuisement des feuilles par l'alcool, ce dissolvant enlève des chlorophylles et en même temps des extraits solubles dans l'eau provenant de l'alcool qui n'est pas absolu. Les chlorophylles, nous l'avons déjà dit, surnagent comme une graisse verte au-dessus des extraits aqueux. Grâce à cela, on fait aisément la séparation grossière. Il a été dit précédemment qu'une première purification se faisait en dissolvant dans de l'éther. A ce moment, j'ai voulu savoir quelles étaient la nature et la quantité des cendres. En distillant 16 grammes de chlorophylles, on a recueilli 5 grammes d'huiles acides formant du savon et environ $0^{gr},200$ d'une base liquide d'odeur vireuse argentant les tubes à essai. Le reste est passé à l'état de goudron. Le ballon coupé au charbon Berzelius a permis de calciner à sec ce goudron à basse température. On a transporté le charbon dans une capsule de platine pour incinérer. La cendre est un peu pâteuse et presque noire, bien que privée de charbon. Il est facile de voir qu'elle se dissout avec effervescence dans HCl : (CO^2). La liqueur filtrée est jaune et contient du potassium (K). Le carbonate de potassium est abondant. J'ai attribué la colo

ration jaune à Fe^2Cl^6, mais l'ammoniaque donne un faible précipité parfaitement blanc (Al). Il n'y a donc pas de fer (Fe = O), mais la liqueur ammoniacale est d'un bleu foncé (Cu). Il y avait $0^{gr},460$ de cendres, soit 2,9 p. 100. Le cuivre avec HCl produit une forte coloration jaune.

CONCLUSIONS.

Les chlorophylles vivent dans la cellule et, après en être sorties, elles conservent longtemps une vie ralentie. Agrégats organoïdes, elles n'entrent que lentement dans la chimie organique des choses mortes.

Inutile de les ramener à quelque série connue, car elles sont indéfiniment nombreuses, et la Nature crée les types chimiques qu'elle veut.

Tout au plus peut-on les rapprocher des graisses.

Dès leur origine, elles sortent de la complexité d'un bourgeon, elles reçoivent l'énergie solaire, décomposent l'anhydride carbonique et des sels malgré leur stabilité, et rendent de l'oxygène en nature. Les chlorophylles, comme je l'ai montré, commencent par être complexes dans le type d'acides gras très élevés; en vivant, elles sécrètent sans cesse tous les matériaux imaginables de la chimie organique, cela de concert avec les protoplasmas.

Libres de leur chimie, les chlorophylles apparaissent le plus souvent comme de longues chaînes désaturées fixant très peu de groupements azotés ; cela est leur caractéristique et les différencie aussi bien des albuminoïdes que des saccharoïdes. Graisses se desquamant et se reformant sans cesse d'après un type originel, elles sont bien les corps organiques simples dont nous avons parlé, mais, nées dans la complication, elles ne sont pas des produits de synthèse organique simple. Sans doute on a fait, par la chimie, de l'acide tartrique et des sucres ; ce sont déjà des constructions excrémentitielles ou de réserve des cellules à poids moléculaire faible.

S'il y a des molécules, celles de la chimie vivante ont reçu à l'origine des espèces un poids moléculaire énorme qu'elles conservent.

TABLE DES MATIÈRES

PRÉFACE v

CHAPITRE Ier. — *Origines de la vie.* — Limites de certitude. — Importance relative de la vie. — Génération spontanée. — Nécessité du mouvement des êtres. — Êtres induits. — Les premiers êtres. — Effet de la petitesse. — Durée des faunes. — Indifférence de la nature pour la vie. — Le protoplasma unité vivante. — Les limites de vie par l'hydrolyse. — La vie des sciences. — Le carbone agent de vie..... 1

CHAPITRE II. — *Premiers moyens d'observation.* — Infusoires et microbes. — Les êtres invisibles. — Humeurs et diastases. — Éléments de synthèse..... 21

CHAPITRE III. — *Histoire critique de la question chlorophyllienne.* — Sources bibliographiques. — Histoire chimique. — Pluralité des chlorophylles. — Phylloglaucines. — Fonctions chimiques connues et groupes naturels 36

CHAPITRE IV. — *Histoire optique simple.* — Tourbillon optochimique. — Amylogrammes. — La végétation noire. — Le monde vert. — La vie sans nourriture. — Couleur des végétaux parasites. — Histoire optochimique et respiration. — Écrans de lumière. — Algues vertes. — Plankton d'infusoires. — Mort des phylloglaucines. — Chlorophylles mortes. — Milieux d'évolution gras et aqueux. — Dégradation de ces états. — Les bandes en biologie. — L'écran du carottène. — Les bandes d'énergie dans les organes obscurs. — Les pseudo-couleurs d'interférence et le mimétisme..... 48

CHAPITRE V. — *Essai de synthèse végétale.* — Assimilation et désassimilation. — Les germes gras. — Plastification biomorphique. — Variation continue des chlorophylles de l'état gras aux corps solubles. — Accroissement de l'oxygène et de l'azote. — Synthèse des amyloïdes. — Optochimie des lacunes et des bandes. — Action hérédochimique. — Accroissement des protoplasmides. — Fixation de fonctions sur les lacunes. — La réduction lacunaire et l'Énergie..... 90

PARTIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE Ier. — *Séparation des chlorophylles et corps annexes. Classification analytique générale.* — Méthode de travail. — Extraits sulfocarboniques. — Extraits alcooliques. — Extraits aqueux..... 135

CHAPITRE II. — *Vue d'ensemble des cires incolores.* — Carbures saturés : bryonal. — Alcools monoatomiques : urticol, porrol, avénol, hordéol, triticol, trifoliol, médicagol, néo-populol, populol. — Cires diverses de : *Pinus maritima* (picéol), *Ailanthus Japonica*, *Hedera helix*, *Datura stramonium*, *Rubus idœus*, *Vitis vinifera*, *Betulus carpinus*, *Chenopodium quinoa*, *Syringa persica* (syringol), *Viscum sativum* (viscol), etc..... 152

CHAPITRE III. — *Chloroglaucines des algues*..... 168

CHAPITRE IV. — *Étude chimique de l'ivraie.* — Extrait sulfocarbonique de *Lolium perenne*. — Loliol. — Loliophylle-1. — Loliophylle-2. — Acide lolique. — Extrait alcoolique post-sulfocarbonique. — Loliophylle-3. — Loliophylle-4. — Loliophylle-5. — Loliophylle-6. — Étude comparée des loliophylles. — Cendres 171

CHAPITRE V. — *Étude chimique du chanvre.* — Extrait sulfocarbonique. — Cannabinol. — Cannabiphylle-1. — Cannabiphylle-2. — Cannabiphylle-3. — Cannabiphylle-4. — Cannabiphylle-5. — Cannabiphylle-6..... 192

CHAPITRE VI. — *Étude chimique de la fougère.* — Extrait sulfocarbonique. — Aspidiophylle-1. — Extrait alcoolique. — Aspidiophylle-2. — Aspidiophylle-3. — Cendres..... 210

CONCLUSIONS..... 219

7383-06. — CORBEIL. Imprimerie ÉD. CRÉTÉ.

p.
21212

A LA MÊME LIBRAIRIE

Les Nouvelles Théories chimiques, par A. Etard, répétiteur à l'Ecole polytechnique. 3e *éd.*, 1 vol. petit in-8 de l'*Encyclopédie des Aide-Mémoire*, avec 58 fig. 2 fr. 50

Traité de Chimie minérale, publié sous la direction d'Henri Moissan, membre de l'Institut, professeur à l'Université de Paris. 5 volumes gr. in-8, avec figures. 150 fr.

Tome I. **Métalloïdes.** 1 vol. de 858 pages,..... 28 fr.
Tome II. — (*suite et fin*). 1 vol. de 642 p... 22 fr.
Tome III. **Métaux.** 1 vol. de 1080 pages,..... 34 fr.
Tome IV. — (*suite*). 1 vol. de 1063 pages..... 36 fr.
Tome V. — (*suite et fin*). 1 vol. de 1060 p... 34 fr.

(Chaque volume est vendu séparément).

Introduction à l'étude de la Chimie, par le Dr Maurice de Thierry, professeur de chimie à la Faculté des sciences de l'Université de Fribourg (Suisse). 1 vol. gr. in-8 de vi-457 pages, avec 302 figures dans le texte. 10 fr.

Études chimiques sur la Végétation, par Jules Raulin. 1 vol. in-8 de viii-216 p., avec une pl..... 5 fr.

Cours de Chimie organique, par Armand Gautier, membre de l'Institut, professeur à la Faculté de médecine de Paris. 3e *édition*, mise au courant des travaux les plus récents, avec la collaboration de M. Marcel Delépine, professeur agrégé à l'Ecole supérieure de Pharmacie de Paris. 1 vol. gr. in-8, avec figures dans le texte... 18 fr.

Traité de Chimie appliquée, par C. Chabrié, chargé du cours de Chimie appliquée à la Faculté des sciences de l'Université de Paris. 2 vol. gr. in-8, avec nombreuses figures dans le texte. Reliés toile anglaise.

Tome I. — 1 vol. gr in-8 de xl-876 pages, avec 271 figures dans le texte. Relié toile .... 22 fr.
Tome II. — 1 vol. gr. in-8, avec figures. (*Sous presse.*)

Le Radium, la Radioactivité et les Radiations, les sciences qui s'y rattachent et leurs applications. *Direction scientifique* : d'Arsonval, H. Becquerel, Béclère, R. Blondlot, Ch. Bouchard, P. Curie, Danysz, Debierne, Ch. Fery, Finsen, Ch.-E. Guillaume, Oudin, Rubens, Rutherford. *Secrétaire de la rédaction* : Jacques Danne. Paraît le 15 de chaque mois par numéros de 40 pages in-4, avec de nombreuses figures. Abonnement annuel : Paris, 18 fr. ; départements, 20 fr. ; étranger, 22 fr.

Corbeil. — Imprimerie Ed. Crété.

This book should be returned to the Library on or before the last date stamped below.

A fine of five cents a day is incurred by retaining it beyond the specified time.

Please return promptly.

Chem 499.06.3
La biochimie et les chlorophylles /
Cabot Science 003378371
3 2044 091 929 448